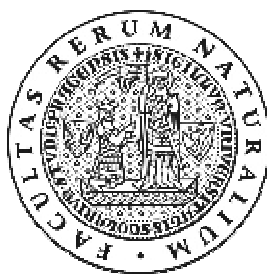


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Tereza Křížová

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ VYBRANÝCH NITROAROMATICKÝCH  
VÝBUŠNIN

Voltammetric Determination of Selected Nitroaromatic Explosives

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vlastimil Vyskočil, Ph.D.

Praha 2012

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857. Z tohoto výzkumného záměru byla také spolufinancována a dále finančně podpořena Univerzitou Karlovou v Praze (projekt UNCE 2012/44) a Grantovou agenturou České republiky (projekt P206/12/G151).

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 18. května 2012.

.....

podpis

Ráda bych poděkovala všem, kteří se přímo i nepřímo podíleli na vzniku mé diplomové práce. Velmi děkuji svému školiteli RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, Ph.D. za cenné rady, trpělivost a ochotu se mnou řešit pro mě zatím neobvyklé situace.

V neposlední řadě děkuji svým rodičům, sourozencům a všem příbuzným za materiální a psychickou podporu při studiu. Děkuji.

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem elektrochemického chování 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) a 2,4,6-trinitrofenu (kyselina pikrová), nalezením optimálních podmínek pro jejich stanovení technikami DC voltametrie (DCV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV) na rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrodě (m-AgSAE) v prostředí Brittonova-Robinsonova (BR) pufru a nalezením co nejnižší meze stanovitelnosti ( $L_Q$ ) těchto látek. Dalším cílem bylo ověření praktické použitelnosti nově vyvinutých metod pro stanovení obou látek v pitné a říční vodě a v neposlední řadě bylo studováno elektrochemické chování látek pomocí cyklické voltametrie (CV).

Optimální prostředí pro stanovení TNT na m-AgSAE v deionizované vodě je methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Při stanovení technikou DCV je vhodné použít regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$  a  $E_{\text{reg},2} = -1100 \text{ mV}$  a pro techniku DPV regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$  a  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$ . Pro obě tyto techniky byly nalezeny lineární koncentrační závislosti proudu píku TNT v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .  $L_Q$  dosažená technikou DCV byla v deionizované vodě  $0,54 \text{ } \mu\text{mol/l}$ , v pitné vodě  $0,93 \text{ } \mu\text{mol/l}$  a říční vodě  $2,5 \text{ } \mu\text{mol/l}$ . Metodou DPV bylo dosaženo  $L_Q$  v deionizované vodě  $0,46 \text{ } \mu\text{mol/l}$ , v pitné vodě  $1,0 \text{ } \mu\text{mol/l}$  a říční vodě  $0,92 \text{ } \mu\text{mol/l}$ .

Pro kyselinu pikrovou byly pro DCV i DPV na m-AgSAE nalezeny vhodné podmínky v prostředí BR pufru o pH 2,0. Koncentrační závislosti byly proměřeny v rozmezí  $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Dosažená  $L_Q$  kyseliny pikrové technikou DCV byla v deionizované vodě  $0,11 \text{ } \mu\text{mol/l}$ , v pitné vodě  $0,13 \text{ } \mu\text{mol/l}$  a říční vodě  $0,19 \text{ } \mu\text{mol/l}$ . U techniky DPV bylo dosaženo  $L_Q$  v deionizované vodě  $0,12 \text{ } \mu\text{mol/l}$ , v pitné vodě  $0,10 \text{ } \mu\text{mol/l}$  a říční vodě  $0,14 \text{ } \mu\text{mol/l}$ .

Výsledky voltametrického stanovení TNT byly porovnány s UV-VIS spektrofotometrickým stanovením methanolu v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  s dosaženou  $L_Q$   $0,56 \text{ } \mu\text{mol/l}$ . Kyselina pikrová byla také stanovována UV-VIS spektrofotometrií v deionizované vodě v koncentračním rozmezí  $4 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Vypočtená  $L_Q$  měla hodnotu  $0,07 \text{ } \mu\text{mol/l}$ .

## Abstract

This Diploma Thesis is focused on study of electrochemical behavior of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and 2,4,6-trinitrophenol (picric acid) on finding the optimum conditions for their determination using direct current voltammetry (DCV) and differential pulse voltammetry (DPV) at a mercury meniscus modified silver solid amalgam electrode (m-AgSAE) in the solution of Britton-Robinson (BR) and on finding of the limit of quantification ( $L_Q$ ) for these substances. Practical applicability of the newly developed methods was verified on direct determination of TNT and picric acid in model samples of drinking and river water. Moreover, the electrochemical behaviors of TNT and picric acid was studied using cyclic voltammetry (CV).

Optimum medium for the determination of TNT at m-AgSAE was: methanol-BR buffer pH 4.0 (1:9). Upon the DCV it is proper to apply regeneration potentials  $E_{\text{reg},1} = 0$  mV and  $E_{\text{reg},2} = -1100$  mV and upon the DPV was apply regeneration potentials  $E_{\text{reg},1} = 0$  mV and  $E_{\text{reg},2} = -600$  mV were applied. The concentration dependence of the peak current was found to be linear for both techniques over the concentration range of  $1 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l with  $L_Q$  of 0.54  $\mu\text{mol/l}$  (for DCV) and 0.46  $\mu\text{mol/l}$  (for DPV). The method developed for the determination of TNT were verified on the model samples of drinking water with  $L_Q$  of 0.93  $\mu\text{mol/l}$  (for DCV) and 1.0  $\mu\text{mol/l}$  (for DPV) and on the model samples of river water with  $L_Q$  of 2.5  $\mu\text{mol/l}$  (for DCV) and 0.92  $\mu\text{mol/l}$  (for DPV)

For picric acid, the optimum conditions were found for both DCV and DPV at m-AgSAE in the medium of BR buffer pH 2.0. Upon the DCV and DPV it is proper to apply regeneration potentials  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. The concentration dependences were measured in the range of  $1 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l with  $L_Q$  of 0.11  $\mu\text{mol/l}$  (for DCV) and 0.12  $\mu\text{mol/l}$  (for DPV). The method developed for the determination of picric acid were verified on the model samples of drinking water with  $L_Q$  of 0.13  $\mu\text{mol/l}$  (for DCV) and 0.10  $\mu\text{mol/l}$  (for DPV) and on the model samples of river water with  $L_Q$  of 0.19  $\mu\text{mol/l}$  (for DCV) and 0.14  $\mu\text{mol/l}$  (for DPV).

Finally, a UV-VIS spectrophotometric determination of TNT in methanol was performed in the concentration range of  $1 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l with  $L_Q$  of 0.56  $\mu\text{mol/l}$ . Picric acid was determinated in deionized water in the concentration range of  $4 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l with  $L_Q$  of 0.07  $\mu\text{mol/l}$ .

## **Předmětová hesla**

Analytická chemie  
Elektrochemie  
Voltametrie  
Stříbrná pevná amalgámová elektroda  
Nitroaromatické výbušniny

## **Klíčová slova**

2,4,6-Trinitrotoluen  
Kyselina pikrová  
DC voltametrie  
Diferenční pulsní voltametrie  
Rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda  
UV-VIS absorpční spektrofotometrie  
Modelové vzorky pitné a říční vody

---

## **Objective Words**

Analytical Chemistry  
Electrochemistry  
Voltammetry  
Silver Solid Amalgam Electrode  
Nitroaromatic Explosives

## **Key Words**

2,4,6-Trinitrotoluene  
Picric Acid  
DC Voltammetry  
Differential Pulse Voltammetry  
Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode  
UV-VIS Absorption Spectrophotometry  
Model Samples of Drinking and River Water

## Použité zkratky

$A$	absorbance
AdSV	adsorpční rozpouštěcí voltametrie
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
$c$	molární koncentrace [mol/l]
C.A.S.	Chemical Abstract Service
CV	cyklická voltametrie
DCV	DC voltametrie
DPV	diferenční pulzní voltametrie
$E$	potenciál [V]
$E_p$	potenciál píku [V]
$E_{reg}$	potenciál regenerační [V]
$I$	elektrický proud [A]
$I_p$	elektrický proud píku [A]
$L_Q$	mez stanovitelnosti
$\lambda$	vlnová délka [nm]
m-AgSAE	rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda
$M_r$	relativní molekulová hmotnost
$n$	počet měření
$p_c$	katodický pík
$p_a$	anodický pík
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů
$pH^*$	výsledné pH methanolicko-vodného roztoku
$R$	korelační koeficient

$s$	směrodatná odchylka
$s_r$	relativní směrodatná odchylka [%]
TNT	2,4,6-Trinitrotoluen
$\tilde{x}$	median



# Obsah

1. Úvod.....	11
1.1. Cíl práce.....	11
1.2. Studovaná látka – TNT.....	11
1.2.1. Vlastnosti, historie a výroba.....	11
1.2.2. Analytické metody stanovení TNT.....	13
1.3. Studovaná látka – kyselina pikrová.....	14
1.3.1. Vlastnosti, historie a výroba.....	14
1.3.2. Analytické metody stanovení kyseliny pikrové.....	16
2. Experimentální část.....	17
2.1. Reagencie.....	17
2.2. Aparatura.....	17
2.3. Pracovní elektroda – m-AgSAE.....	18
2.4. Pracovní postupy.....	19
2.4.1. Předúprava pracovní elektrody.....	19
2.4.2. Voltametrická měření.....	20
3. Stálost zásobních roztoků TNT a kyseliny pikrové.....	23
4. Voltametrické stanovení TNT.....	25
4.1. Technika DC voltametrie.....	25
4.1.1. Vliv pH.....	25
4.1.2. Opakovatelnost stanovení a vliv regeneračních potenciálů.....	27
4.1.3. Kalibrační závislosti.....	28
4.1.4. Stanovení TNT v modelových vzorcích pitné a říční vody.....	31
4.2. Technika DP voltametrie.....	34
4.2.1. Vliv pH.....	34
4.2.2. Opakovatelnost stanovení a vliv regeneračních potenciálů.....	36
4.2.3. Kalibrační závislosti.....	38
4.2.4. Stanovení TNT v modelových vzorcích pitné a říční vody.....	40
5. Voltametrické stanovení kyseliny pikrové.....	44
5.1. Technika DC voltametrie.....	44
5.1.1. Vliv pH.....	44
5.1.2. Opakovatelnost stanovení a vliv regeneračních potenciálů.....	46
5.1.3. Kalibrační závislosti.....	47

5.1.4. Stanovení kyseliny pikrové v modelových vzorcích pitné a říční vody.....	51
5.2. Technika DP voltametrie.....	54
5.2.1. Vliv pH.....	54
5.2.2. Opakovatelnost stanovení a vliv regeneračních potenciálů.....	56
5.2.3. Kalibrační závislosti.....	57
5.2.4. Stanovení kyseliny pikrové v modelových vzorcích pitné a říční vody.....	60
6. Adsorpční rozpouštěcí voltametrie.....	62
7. Cyklická voltametrie.....	64
7.1. Cyklická voltametrie TNT.....	64
7.2. Cyklická voltametrie kyseliny pikrové.....	66
8. Spektrofotometrická stanovení.....	70
8.1. Spektrofotometrické stanovení TNT.....	70
8.2. Spektrofotometrické stanovení kyseliny pikrové.....	70
9. Závěr.....	72
10. Literatura.....	73

# 1. Úvod

## 1.1 Cíl práce

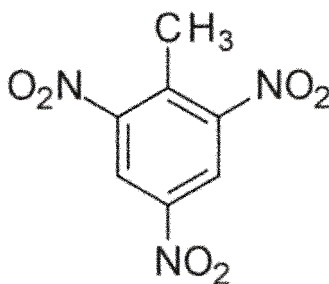
Cílem této diplomové práce bylo nalezení optimálních podmínek pro stanovení 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) a kyseliny pikrové (2,4,6-trinitrofenol) pomocí technik DC voltametrie (DCV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV) na rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrodě (m-AgSAE). Dalšími cíli bylo provedení pokusu o snížení meze stanovitelnosti pomocí adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV), provedení charakterizace elektrochemických dějů (pomocí cyklické voltametrie (CV)) probíhajících na povrchu pracovní elektrody při stanovení studovaných látek, srovnání výsledků získaných pomocí těchto metod s výsledky UV-VIS spektrofotometrického stanovení zkoumaných nitroaromatických výbušnin a aplikace nově vyvinutých voltametrických metod na modelových vzorcích pitné a říční vody.

## 1.2. Studovaná látka – TNT

### 1.2.1. Vlastnosti TNT, jeho historie a výroba

#### Vlastnosti

TNT (2,4,6-trinitrotoluen 2-methyl-1,3,5-trinitrobenzen, CAS registry number: 118-96-7) je nažloutlá krystalická látka bez zápachu, dobře rozpustná v methanolu, acetonu, benzenu, etheru a ostatních organických rozpouštědlech<sup>1</sup>. Ve vodě je omezeně rozpustná, rozpustnost je 0,13 g/l při teplotě 20°C ve vodě<sup>2</sup>.



Obr. 1 Strukturní vzorec 2,4,6-trinitrotoluenu

## Historie

TNT poprvé objevil německý chemik Joseph Wimlbrand<sup>3</sup>. Čistý 2,4,6-trinitrotoluen byl však poprvé připraven roku 1880 panem Heppem a jeho struktura určena roku 1883 Clausem a Berckerem. Průmyslová výroba TNT začala v Německu v roce 1891 a od roku 1899 byl TNT vyráběn za účelem výbušných zařízení. Výbušný potenciál TNT nebyl po několik let využíván kvůli obtížnému dosažení detonace. Německé ozbrojené síly ho schválily jako náplň pro dělostřelecké střely roku 1902.<sup>4</sup> Brzy byl akceptován dalšími zeměmi a během dvou světových válek bylo vyrobeno milion tun TNT.

V současnosti je TNT používán především jako jedna ze složek dvousložkových a vícesložkových výbušnin. Mezi dvousložkové výbušniny patří například Amatol (směs TNT a  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), Tritonal (směs TNT a hlinitého prášku) nebo složka B (směs TNT a RDX). Smícháním TNT, RDX, hliníkového prášku, lecitinu a malého množství vosku se získá vícesložková výbušnina zvaná HBX<sup>5</sup>. TNT je primárně používán ve vojenských střelách, vojenských minách a granátech, dále v průmyslu a při podvodních odpalech<sup>6,7,8</sup>.

Výroba TNT spočívá v postupné nitraci toluenu pomocí nitrační směsi. Jako nitrační směs se používá kyselina dusičná s kyselinou sírovou. Nitrace probíhá ve třech krocích – v prvním kroku vznikne z toluenu mononitrotoluen, v druhém kroku z mononitrotoluenu dinitrotoluen a ve třetím vznikne z dinitrotoluenu trinitrotoluen. Po každém kroku nitrace se nitrolátka oddělí od vyčerpané kyseliny. Dále se tato látka vloží do silnější nitrační směsi a dojde k další nitraci. Koncentrace kyseliny sírové a dusičné se proto postupně zvyšuje. V prvním stupni používáme 60%  $\text{HNO}_3$  a 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ve 2. stupni už potřebujeme 65%  $\text{HNO}_3$  a 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a ve 3. stupni 95%  $\text{HNO}_3$  a 20% oleum (roztok  $\text{SO}_3$  v koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).<sup>9</sup>

## Vliv na lidské zdraví

Lidé vystaveni po delší čas expozici TNT mohou trpět anémií nebo poruchami funkce jater. Účinky na krev a játra, zvětšování sleziny a další škodlivé účinky na imunitní systém se objevily také u zvířat, která požila nebo vdechovala TNT. Je prokázáno, že TNT nepříznivě ovlivňuje reprodukční schopnosti u mužů. TNT je také uveden na seznamu možných karcinogenů<sup>1</sup>. Konzumace TNT vyvolává červené zbarvení moči, nikoli ovšem kvůli přítomnosti krve, jak je občas chybně uváděno, ale kvůli zbarvení produktů rozkladu TNT<sup>10</sup>.

## 1.2.2. Analytické metody stanovení TNT

### Elektrochemické metody

TNT může být stanoven v pitné, říční i podzemní vodě voltametrickými metodami. Lze k tomu využít redukce elektroaktivních  $-\text{NO}_2$  skupin přítomných ve struktuře TNT (obr.1). Příklady některých dříve publikovaných voltametrických stanovení TNT jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1 Přehled voltametrických metod stanovení TNT

Metoda	Pracovní elektroda	Matrice	Mez detekce ( $\mu\text{g/l}$ )	Citace
SWV	uhlíkové vlákno	říční voda	200	11
SWV	uhlíkové vlákno	pitná voda	30	11
SWV	HDME	říční voda	0,3	12
AdSV	MWCNT-GCE	roztok NaCl	0,6	13
SWV	sítotisková uhlíková elektroda	destilovaná voda	200	14

MWCNT-CGE – elektroda ze skelného uhlíku modifikovaná mnohostěnnými uhlíkovými nanotrubičkami, AdSV – adsorpční rozpouštěcí voltametrie, CV – cyklická voltametrie, SWV – square wave voltametrie, HDME – visící kapková rtuťová elektroda

### Chromatografické metody

Plynová chromatografie je v dnešní době velice používanou technikou sloužící k detekci výbušnin. Používá se k analýze výbušnin ve vodách a půdách. Důležitou součástí plynového chromatografu je detektor. Nejběžněji se u analýzy výbušnin setkáváme s detektorem elektronového záchytu<sup>15</sup>, který je vhodný pro detekci  $-\text{NO}_2$  skupiny. Ta se vyskytuje ve většině výbušnin, například v námi stanovovaném TNT. Mezi další vhodné detektory můžeme zařadit detektor analýzy termální energie<sup>16</sup> či detektor akustické vlny<sup>17</sup>. Mez detekce se u všech těchto detektorů pohybuje v řádech pg.

Další chromatografickou technikou k detekci a analýze TNT (a výbušnin obecně) je vysokoúčinná kapalinová chromatografie. Ta se uplatňuje zejména v analýze vzorků půdy, vzduchu a odpadních vod. Nejběžněji používaný detektor u HPLC je UV detektor. Ten je vhodný i k detekci TNT či kyseliny pikrové<sup>18</sup>. Citlivost detekce je u kapalinové chromatografie srovnatelná s citlivostí plynové chromatografie<sup>19</sup>. Dalším detektorem může být elektrochemický, u kterého se výbušné složky stanovují redukcí<sup>20</sup>, nebo detektor termální energie<sup>21</sup>.

## Spektroskopické metody

K detekci výbušnin lze také použít spektroskopické techniky, a to především infračervenou spektroskopií. Tato technika je založena na interakci infračerveného záření s hmotou, která vyvolá vibrační přechody. Infračervená část elektromagnetického spektra sahá od  $10^5$  k  $5\text{ cm}^{-1}$ . Ve střední infračervené oblasti ( $5000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ) jsou pozorovány přechody spojené se základními molekulovými přechody. Ty mohou sloužit pro detekci a analýzu výbušnin díky skupině  $\text{--NO}_2$ . Absorpce odpovídající vibracím  $\text{--NO}_2$  mají velmi dobře definované frekvence a jsou ve spektru výbušnin nejsilnější. Například u TNT se ve spektru objevují dva výrazné píky, a to při  $1349\text{ cm}^{-1}$  a  $1559\text{ cm}^{-1}$ .<sup>22</sup>

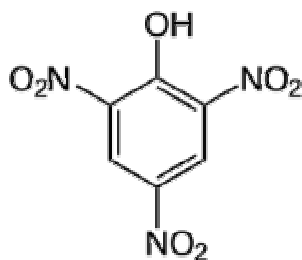
Další spektroskopickou technikou používanou k detekci výbušnin je hmotnostní spektrometrie. Tato technika využívá separace směsi na základě určování hmotností atomů, molekul a jejich částí po převedení na ionty. Hmotnostní spektrometrie ve spojení se separačními technikami (GC, HPLC) je velice vhodná pro detekci výbušnin. Používají se při ní dva druhy ionizace – chemická ionizace za atmosférického tlaku a fotoionizace za atmosférického tlaku. Takto se dají například analyzovat vzorky z vody<sup>23</sup>.

## 1.3 Studovaná látka - kyselina pikrová

### 1.3.1 Vlastnosti kyseliny pikrové, její historie a výroba

#### Vlastnosti

Kyselina pikrová (2,4,6-trinitrofenol, CAS registry number: 88-89-1) je pevná žlutá krystalická látka bez zápachu. Je dobře rozpustná ve vodě, etheru, ethanolu, benzenu a acetonu. Při teplotě nad  $300\text{ °C}$  sublimuje a vybuchuje. Naopak při teplotě  $122\text{ °C}$  tuhne<sup>24</sup>. Sama o sobě je bezpečná, exploduje pouze prudkým zahřátím na vysokou teplotu nebo iniciací rozbuškou. Její soli (pikráty) jsou však silnými výbušninami, stejně jako ztuhlá tavenina (ekrazit).<sup>25</sup>



Obr. 2 Strukturní vzorec kyseliny pikrové

## Historie

První zmínky o kyselině pikrové byly uvedeny v alchymistických spisech Johanna Rudolfa Glaubera v roce 1742. První syntézu trinitrofenolu však provedl roku 1771 P. Bulfor, výbušné vlastnosti byly objeveny Hermannem Sprengem až o sto let později, a to roku 1873. V roce 1894 přišli ruští dělníci na způsob výroby kyseliny pikrové pro dělostřelecké granáty. Od té doby byla používána ve vojenství. Kyselina pikrová byla použita například ve druhé búrské válce a v první světové válce. Časem však byla nahrazena TNT a 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazinem (známým pod zkratkou RDX)<sup>26</sup>. V dnešní době se kyselina pikrová používá hlavně v zábavní pyrotechnice (např. ohňostroje) a k přípravě zemědělských chemikálií a barviv. Dále se používá například ve výzkumu a klinické chemii jako činidlo<sup>27,28,29</sup>.

## Výroba

Kyselina pikrová se vyrábí sulfonací fenolu a následným převedením vzniklých fenolsulfokyselin (převládá kyselina fenol-2,4-disulfonová) kyselinou dusičnou na trinitrofenol. Sulfonace fenolu je nedílnou součástí výroby kyseliny pikrové, protože při nitraci samotného fenolu vznikají velké ztráty způsobené jeho oxidací<sup>30</sup>.

## Vliv na lidské zdraví

Jedním z nejčastějších projevů účinku kyseliny pikrové na lidský organismus je dermatitida. Obvykle k ní dochází na obličeji, zejména v oblasti úst a po stranách nosu. Nejprve dojde k ekzému, dále se začnou objevovat papuly a váčky. Nakonec dojde ke konečné deskvamaci–olupování kůže<sup>31</sup>. Pracovníci, kteří manipulují s kyselinou pikrovou, mají vlasy a kůži zbarvené žlutě. Při vysokých koncentracích došlo v minulosti u pracovníků k dočasnému bezvědomí, následovala slabost, bolest svalů a anurie (pokles denní diurézy nebo její úplné zastavení). Po požití 2 až 5 gramů má kyselina pikrová nahořklou chuť. Po požití se mohou objevit bolesti hlavy, závratě, nevolnost, zvracení, průjem nebo žluté zbarvení kůže. V moči se může vyskytnout krev (hematurie) či proteiny (albuminurie). Vysoké dávky kyseliny pikrové způsobují rozpad červených krvinek, žloutenku či zánět ledvin<sup>32,33</sup>.

### 1.3.2 Analytické metody stanovení kyseliny pikrové

#### Elektrochemické metody

Kyselina pikrová může být stanovena v pitné, říční i podzemní vodě voltametrickými metodami. Můžeme totiž využít redukce elektroaktivních  $-\text{NO}_2$  skupin přítomných v její struktuře (obr. 2). Příklad některých publikovaných stanovení kyseliny pikrové jsou shrnuty v tab. 2.

Tab. 2 Přehled některých elektrochemických stanovení kyseliny pikrové

Metoda	Elektroda	Matrice	Mez detekce [ $\mu\text{mol/l}$ ]	Citace
DPV	p-AgSA-CE	deionizovaná voda	1	34
DCV	p-AgSA-CE	deionizovaná voda	0,1	34
DCV	p-AgSA-CE	pitná voda	0,6	34
DCV	p-AgSA-CE	říční voda	2	34
SWV	HDME	pitná voda	0,2	35
DPV	skleněná uhlíková	destilovaná voda	0,19	36

DCV – DC voltametrie, DPV – diferenční pulzní voltametrie, p-AgSA-CE – leštěná stříbrná pevná amalgámová kompozitní elektroda, SWV – square wave voltametrie

#### Chromatografické metody a hmotnostní spektrometrie

Kyselina pikrová se chromatograficky a pomocí hmotnostní spektrometrie stanovuje stejnými způsoby jako TNT<sup>37-39</sup>.

#### Spektrometrické metody

Kyselina pikrová se dá spektrofotometricky stanovit, neboť absorbuje světlo ve viditelné oblasti<sup>40</sup>. V dnešní době se dá kyselina stanovit pomocí membránového senzoru vytvořeného z optického vlákna metodou fluorescenční spektroskopie<sup>41,42</sup>.



## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Reagencie

#### Studované látky

Zásobní roztok TNT o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l a celkovém objemu 250 ml byl připraven rozpuštěním 0,05679 g TNT v methanolu. V případě přípravy zásobního roztoku kyseliny pikrové bylo 0,02290 g kyseliny rozpuštěno ve 100 ml deionizované vody. Roztok byl uchováván ve tmě při laboratorní teplotě. Roztoky o nižších koncentracích byly získány naředěním zásobního roztoku.

#### Ostatní použité chemikálie

Hydroxid sodný (NaOH, 98%, p.a., Penta, Chrudim), chlorid draselný (KCl, p.a., Lach-Ner, Neratovice), kyselina trihydrogenboritá ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , p.a., Lachema, Neratovice), kyselina trihydrogenfosforečná ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%, p.a., Lach-Ner, Neratovice), kyselina octová ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99,8%,  $\rho=1,05$  g/cm<sup>3</sup>, p.a., Lach-Ner, Neratovice), methanol (MeOH, 99,9%,  $\rho=0,79$  g/cm<sup>3</sup>, Merck, Německo), deionizovaná voda (Milipore, USA).

Kyselá složka BR pufru byla připravena obecně používaným postupem z kyseliny trihydrogenfosforečné, trihydrogenborité a octové (všechny ve výsledné koncentraci 0,04 mol/l). Zásaditá složka byla složena z hydroxidu sodného o koncentraci 0,2 mol/l. BR pufrů o daném pH byly připraveny smícháním kyselé a zásadité složky.

### 2.2 Aparatura

Voltametrická měření byla prováděna na přístroji Eco-Tribo Polarograf (Eco-Trend Plus, Praha) ovládaným programem Polar Pro 5.1 (Polaro-Sensors, Praha). Software pracoval v operačním systému Microsoft Windows XP (Microsoft Corporation, USA).

Měření probíhala v tříelektroдовém zapojení. Jako pracovní elektroda byla použita rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda, jako referenční elektroda sloužila argentchloridová (3 mol/l KCl) a pomocnou elektroda byla platinová drátková elektroda (obě Eco-Trend Plus, Praha, ČR).

Spektrofotometrická měření byla prováděna na spektrofotometru Agilent 8453 (Agilent Technologies, USA) ovládaný programem UV-Visible ChemStation (Agilent Technologies, USA). Byly použity křemenné kyvety (Hellma, Nizozemí) o měrné délce 0,1 a 1,0 cm.

K měření pH pufrů se používal digitální pH-metr Jenway 4330 (Jenway, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou. Přístroj byl kalibrován pomocí standardních roztoků pufrů.

## **2.3 Rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda**

Pevné amalgámové elektrody slouží jako alternativní materiál ke rtuťovým elektrodám<sup>43</sup>. Rtuťové elektrody jsou naneštěstí i přes své pozitivní vlastnosti (reprodukovatelnost, citlivost) na ústupu kvůli obavám z toxicity kovové rtuti.

V dnešní době se proto intenzivně hledají alternativní materiály, které by mohly nahradit kapalnou rtuť. Mezi tyto materiály patří například stříbrný amalgám, z něhož lze připravit stříbrné pevné amalgámové pracovní elektrody<sup>44</sup>. Povrchy těchto elektrod mohou být různým způsobem modifikovány – mohou být například leštěné (p-AgSAE), mohou být pokryty rtuťovým filmem (MF-AgSAE) nebo rtuťovým meniskem (m-AgSAE)<sup>45</sup>.

Rtuťovým meniskem modifikovaná pevná stříbrná elektroda (m-AgSAE) byla připravena naplněním skleněné trubičky práškovým stříbrem a jejím ponořením do kapalné rtuti přes noc. Tak vznikl amalgám, který je mechanicky stabilní a netoxický. V dalším kroku byl amalgám mechanicky vyleštěn. Na závěr se takto připravená elektroda krátce ponořila do kapalné rtuti a tím se vytvořil rtuťový meniskus<sup>46</sup>.

m-AgSAE se využívá pro měření elektrochemicky redukovatelných látek. Důležitou roli zde hraje vysoké přepětí vodíku v katodické oblasti. Při oxidačních procesech dochází k snadnému rozpouštění elektrodového materiálu již při nízkých kladných potenciálech. Proto se tato elektroda při studiu oxidačních procesů nepoužívá. Mezi hlavní přednosti m-AgSAE patří nízký šum, dobrá opakovatelnost signálu, netoxičita, prakticky nulová toxicita při použití za laboratorní teploty a dlouhá životnost<sup>47,48</sup>.

## 2.4 Pracovní postupy

### 2.4.1 Předúprava pracovní elektrody

Před použitím m-AgSAE bylo nutné provést tři kroky – amalgamací, aktivaci a regeneraci elektrody

- 1.) Amalgamace elektrody – byla prováděna jednou týdně. Spočívala v tom, že se dolní část elektrody ponořila do lahvičky s kapalnou rtutí a intenzivním mícháním lahvičkou se po dobu 15 sekund obnovil na povrchu elektrody rtuťový meniskus.
- 2.) Elektrochemická aktivace – byla prováděna vždy na začátku pracovního dne, po delší přestávce v měřeních a po amalgamací. Prováděla se v roztoku KCl (0,2 mol/l) při vloženém napětí -2200 mV po dobu 300 s. V jejím průběhu došlo k odstranění adsorbovaných látek a oxidů z povrchu elektrody. Výsledkem toho byla lepší citlivost měření a jejich opakovatelnost.
- 3.) Regenerace – byla prováděna v analyzovaném vzorku, a to před každým měřením. Byla založena na skokovém střídání kladnějších regeneračních potenciálů  $E_{1,reg}$  se zápornějšími regeneračními potenciály  $E_{2,reg}$ . Interval střídání byl 0,1 sekund po dobu 30 sekund. U sledování vlivu pH na voltametrické chování studované látky bylo nutné nalézt optimální regenerační potenciály zvlášť pro každou hodnotu pH. U technik DCV a DPV pak byly tyto regenerační potenciály použity stejné. Nalezené hodnoty regeneračních potenciálů pro jednotlivá pH jsou zaznamenány v tab. 3 pro BR pufr a v tab. 4 pro roztok methanol-BR pufr (1:9)

Tab. 3 Hodnoty počátečních regeneračních potenciálů ( $E_{1,\text{reg}}$ ) a koncových regeneračních potenciálů ( $E_{2,\text{reg}}$ ) získané měřením BR pufru o různém pH. Měření bylo prováděno na m-AgSAE.

pH	$E_{\text{reg},1}$ [mV]	$E_{\text{reg},2}$ [mV]
2,0	200	-950
3,0	200	-1050
4,0	200	-1100
5,0	150	-1150
6,0	150	-1200
7,0	100	-1250
8,0	100	-1350
9,0	0	-1400
10,0	0	-1450
11,0	-100	-1500
12,0	-100	-1650

Tab. 4 Hodnoty počátečních regeneračních potenciálů ( $E_{1,\text{reg}}$ ) a koncových regeneračních potenciálů ( $E_{2,\text{reg}}$ ) získané měřením roztoku methanol-BR pufr (1:9) o různém pH. Měření bylo prováděno na m-AgSAE.

pH	$E_{\text{reg},1}$ [mV]	$E_{\text{reg},2}$ [mV]
2,0	150	-900
3,0	150	-1150
4,0	150	-1200
5,0	150	-1150
6,0	150	-1200
7,0	100	-1300
8,0	100	-1300
9,0	50	-1400
10,0	50	-1400
11,0	0	-1450
12,0	0	-1450

## 2.4.2 Voltametrická měření

Při voltametrických měření TNT byl do 10 ml odměrné baňky odpipetován 1 ml methanolu (v případě kyseliny pikrové byl odpipetován 1 ml deionizované vody do 10 ml baňky). Baňka byla doplněna BR pufrem o příslušném pH po rysku. Tím se připravil základní elektrolyt. Takto připravený roztok byl po promíchání převeden do voltametrické nádoby a zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem. Před vstupem dusíku do voltametrické nádoby byla zařazena promývačka obsahující směs methanolu a vody v poměru 1:1 (u kyseliny pikrové pouze deionizovaná voda). Následně byl proveden záznam voltametrické křivky. Elektrodová reakce se přitom nechala probíhat až do okamžiku, kdy

v anodické oblasti proudu začala voltametrická křivka strmě klesat a v katodické oblasti naopak strmě stoupala. Potenciály, ve kterých docházelo k těmto nárůstům, byly zvoleny jako regenerační.

Po změření základního elektrolytu byla měřena studovaná látka. Do 10 ml odměrné baňky byl odpipetován 1 ml vzorku a baňka byla doplněna po rysku BR pufrům o příslušném pH. Vzniklý roztok byl převeden do voltametrické nádoby a probublán dusíkem po dobu 5 minut z důvodu odstranění kyslíku.

Měření pH závislostí a opakovatelností probíhalo výše popsáním způsobem. Tato měření byla prováděna 5× pro každou hodnotu pH, pro měření opakovatelnosti byla prováděna 20× bez vložení regeneračních potenciálů a 20× s vložení regeneračních potenciálů mezi měřeními.

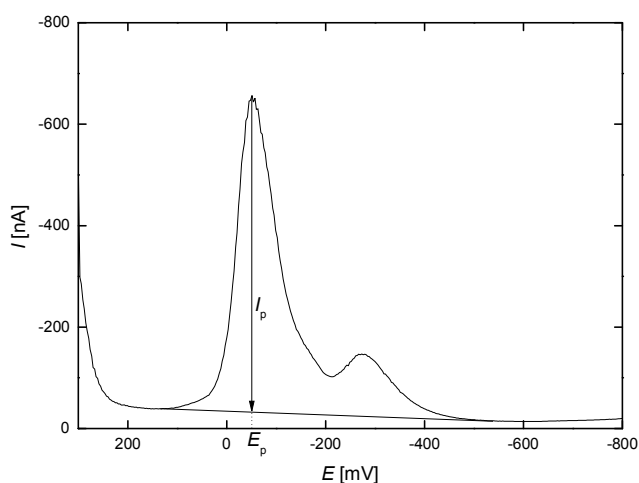
Pro proměřování kalibračních závislostí se příslušné množství vzorku přidávalo k roztoku základního elektrolytu. Pro každou koncentraci vzorku byla prováděna měření třikrát.

Měření v modelových vzorcích pitné a říční vody bylo prováděno metodou přidavku (zásobní roztok o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l). Pitná voda byla získána z vodovodní sítě v budově Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Říční voda pocházela z Vltavy z oblasti Praha-Výtoň. Říční voda byla přefiltrována přes filtrační papír. Měřený roztok byl připraven následovně – do 10 ml odměrné baňky byl napipetován 1 ml BR pufru o daném pH a 9 ml pitné nebo říční vody.

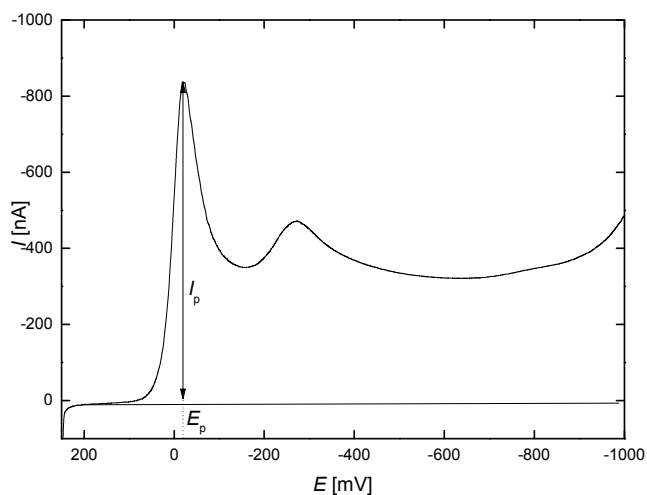
Pro techniky DCV a DPV byly v programu Polar 5.1 nastaveny tyto parametry: výška pulsu -50 mV (DPV), šířka pulsu 100 mV (DPV), rychlost skenu 20 mV/s (DPV i DCV) a počet regeneračních cyklů 150.

Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Všechny výpočty a grafy, které jsou v této práci, byly vytvořeny pomocí programů Origin 8.0 (OriginLab Corporation, USA) a Microsoft Excel 2003 (Microsoft Corporation, USA). Mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) byla počítána jako koncentrace studované látky odpovídající desetinásobku směrodatné odchylky deseti měření sledované látky o koncentraci odpovídající nejnižšímu bodu příslušné kalibrační přímky. Všechny konfidenční pásy u kalibračních přímek byly sestaveny pomocí programu Origin 8.0 (OriginLab Corporation, USA) na hladině významnosti 0,05.

Vyhodnocení jednotlivých naměřených DC voltamogramů a DP voltamogramů je ukázáno na obr. 3 a 4. TNT i kyselina pikrová byla vyhodnocována stejným způsobem (pokud není uvedeno jinak). Vyhodnocením byly získány hodnoty proudu píku ( $I_p$ ) a potenciály píků ( $E_p$ ).



Obr. 3 Vyhodnocení voltamogramů kyseliny pikrové měřených technikou DPV. Koncentrace kyseliny byla  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l, měřeno na m-AgSAE ve prostředí BR pufru (pH 3,0).  $I_p$  značí proud píku a  $E_p$  značí potenciál píku.



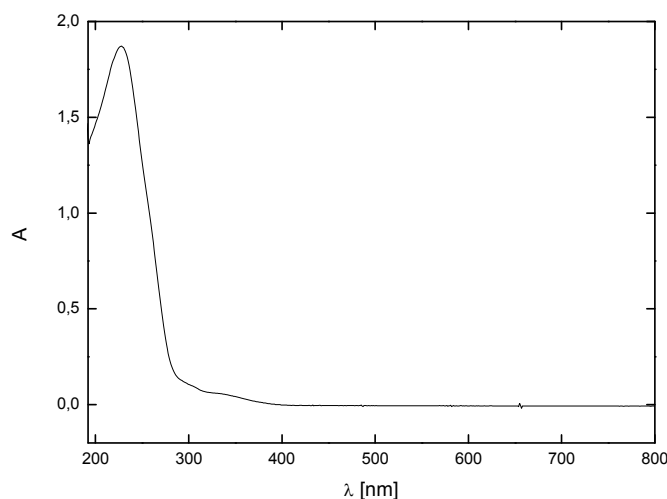
Obr. 4 Ukázka vyhodnocení DC voltamogramů kyseliny pikrové. Koncentrace kyseliny byla  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l, měřeno na m-AgSAE ve prostředí BR pufru o pH 2,0.  $I_p$  značí proud píku a  $E_p$  značí potenciál píku.

### 3. Stálost zásobních roztoků TNT a kyseliny pikrové

Stálost zásobního roztoku TNT o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l byla zjišťována spektrofotometricky. Měření bylo prováděno při vlnových délkách 190-800 nm v křemenné kyvetě o optické dráze 0,1 cm. Referenční kyveta byla naplněna čistým methanolem. Na obr. 5 je zobrazeno spektrum TNT, v tab. 5 jsou shrnuta měření absorbancí zásobního roztoku v průběhu 60 dní.

Spektrofotometricky byla studována i stabilita kyseliny pikrové. Měření bylo prováděno v křemenné kyvetě o optické dráze 1,0 cm proti deionizované vodě v rozmezí vlnových délek 190-700 nm. Spektrum kyseliny pikrové je ukázáno na obr. 6, v tab. 6 jsou vypsány absorbance zásobního roztoku kyseliny pikrové měřené v průběhu 50 dní.

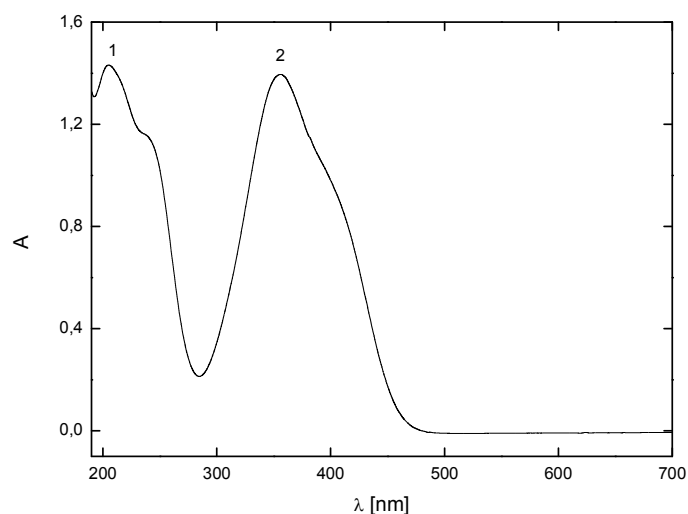
Z dosažených výsledků lze usoudit, že zásobní roztok TNT i kyseliny pikrové uchovaný ve tmě za laboratorní teploty byl po celou dobu měření stálý. V roztocích nedocházelo k žádné reakci. Navíc se u jiných, dříve publikovaných prací potvrdila stálost vodného roztoku kyseliny pikrové<sup>49</sup>.



Obr. 5 Absorpční spektrum TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) – pík s maximem při vlnové délce 227 nm. Měřeno v křemenné kyvetě o optické dráze 0,1 cm proti methanolu.

Tab. 5 Stálost zásobního roztoku TNT o koncentrace  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Měřeno v křemenné kyvetě o tloušťce 0,1 cm oproti methanolu. Číselné hodnoty zobrazují absorbanci TNT a relativní hodnotu absorbance v % vztažené k absorbanci z prvního dne měření.

Dny	0	1	2	10	20	60
$A_{227}$	1,872	1,868	1,871	1,875	1,871	1,867
$A_{\text{rel}} [\%]$	100	99,8	99,7	100,2	99,9	99,7



Obr. 6 Absorpční spektrum kyseliny pikrové ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) – první pík při vlnové délce 205 nm (1) a druhý při 356 nm (2). Měřeno v křemenné kyvetě o optické dráze 1,0 cm proti deionizované vodě.

Tab. 6 Stálost zásobního roztoku kyseliny pikrové o koncentrace  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Měřeno v křemenné kyvetě o tloušťce 1,0 cm oproti deionizované vodě. Číselné hodnoty zobrazují absorbanci kyseliny pikrové a relativní hodnotu absorbance v % vztažené k absorbanci z prvního dne měření.

Dny	0	1	2	10	50
$A_{356}$	0,144	0,144	0,144	0,143	0,146
$A_{\text{rel}} [\%]$	100	100	100	99,3	101,4

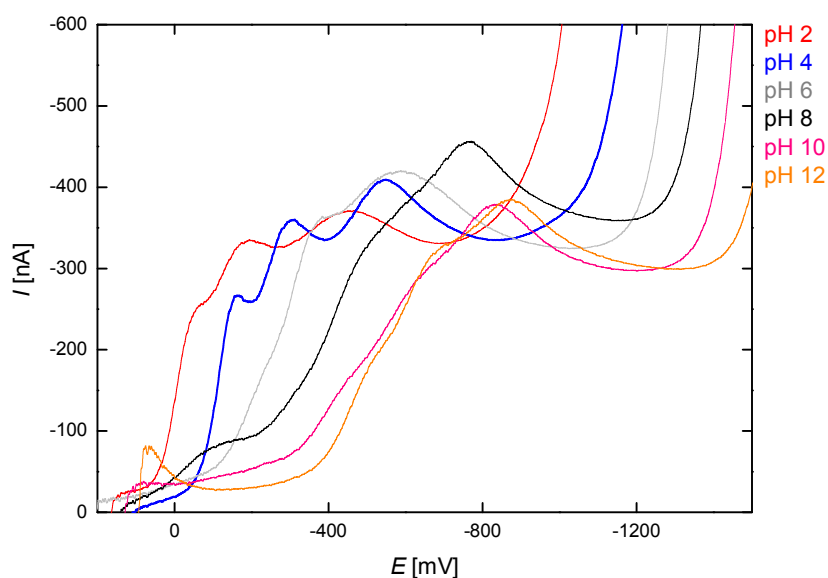


## 4. Voltametrické stanovení TNT

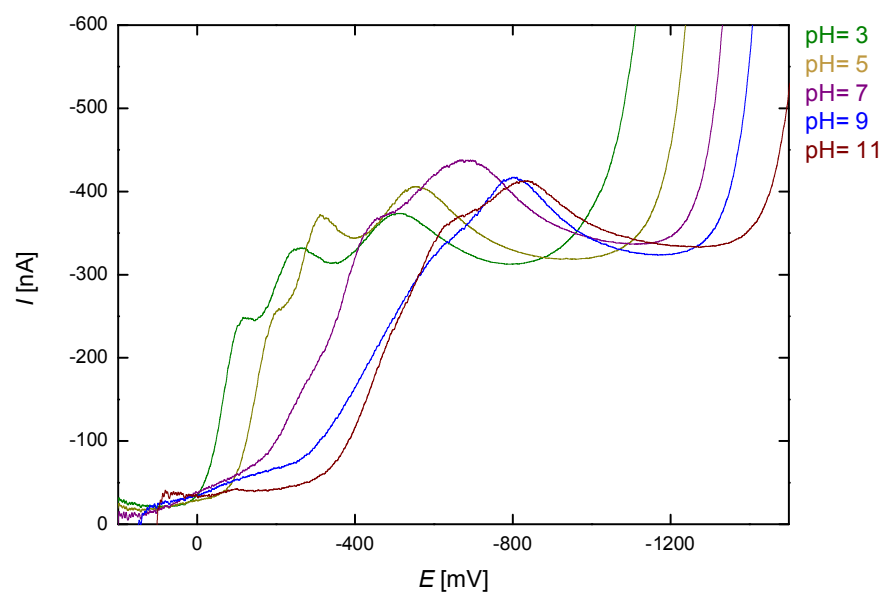
### 4.1 Technika DCV

#### 4.1.1 Vliv pH

Elektrochemické chování TNT bylo sledováno na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr (1:9) o různém pH (obr. 7 pro sudé hodnoty a obr. 8 pro liché hodnoty pH). Koncentrace látky byla  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Bylo zjištěno, že TNT poskytuje v kyselém pH tři píky, v neutrálním a zásaditém pH pouze dva píky. Se zvyšujícím se pH dochází k posunu potenciálového okna k negativnějším potenciálům. Nejvyšší odezva a nejlepší rozlišitelnost píků byla dosažena při pH 4,0. Proto bylo toto prostředí vybráno pro proměření koncentračních závislostí.



Obr. 7 DC voltamogramy TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr (1:9). Zobrazeny jsou hodnoty pH BR pufru 2,0 ; 4,0 ; 6,0 ; 8,0 ; 10,0 ; 12,0.



Obr. 8 DC voltamogramy TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufru (1:9). Zobrazeny jsou hodnoty pH BR pufru : 3,0 ; 5,0 ; 7,0 ; 9,0 ; 11,0

Potenciály ( $E_p$ ) a proudy ( $I_p$ ) jednotlivých píků byly dále vyhodnocovány. Závislost potenciálů jednotlivých píků na pH je ukázána na obr. 9. Pro závislost potenciálu prvního píku ( $E_{p,1}$ ) na  $pH^*$  byl získán následující vztah :

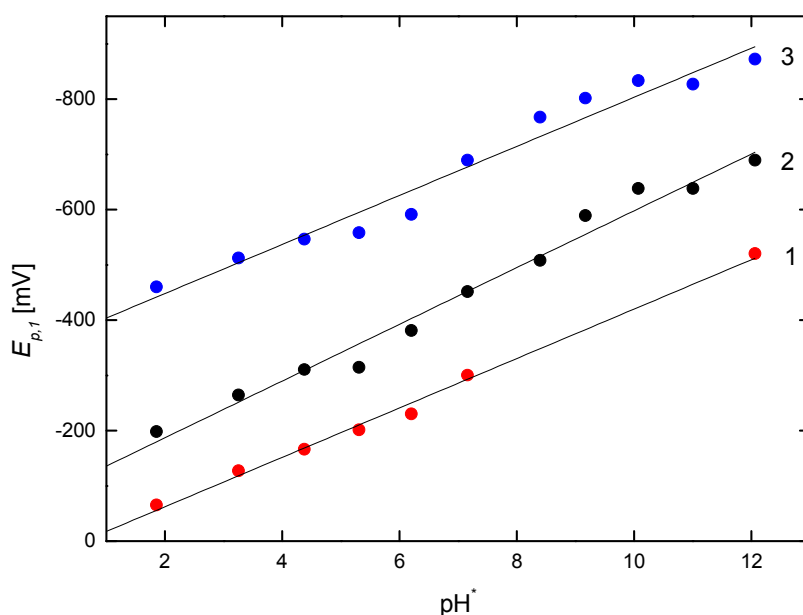
$$E_{p,1} [\text{mV}] = -44,7pH^* + 27,2 \quad (R = -0,996)$$

Pro závislost potenciálu druhého píku ( $E_{p,2}$ ) na pH byl získán následující vztah :

$$E_{p,2} [\text{mV}] = -51,3pH^* - 84,5 \quad (R = -0,989)$$

Pro závislost potenciálu třetího píku ( $E_{p,3}$ ) na pH byl získán následující vztah :

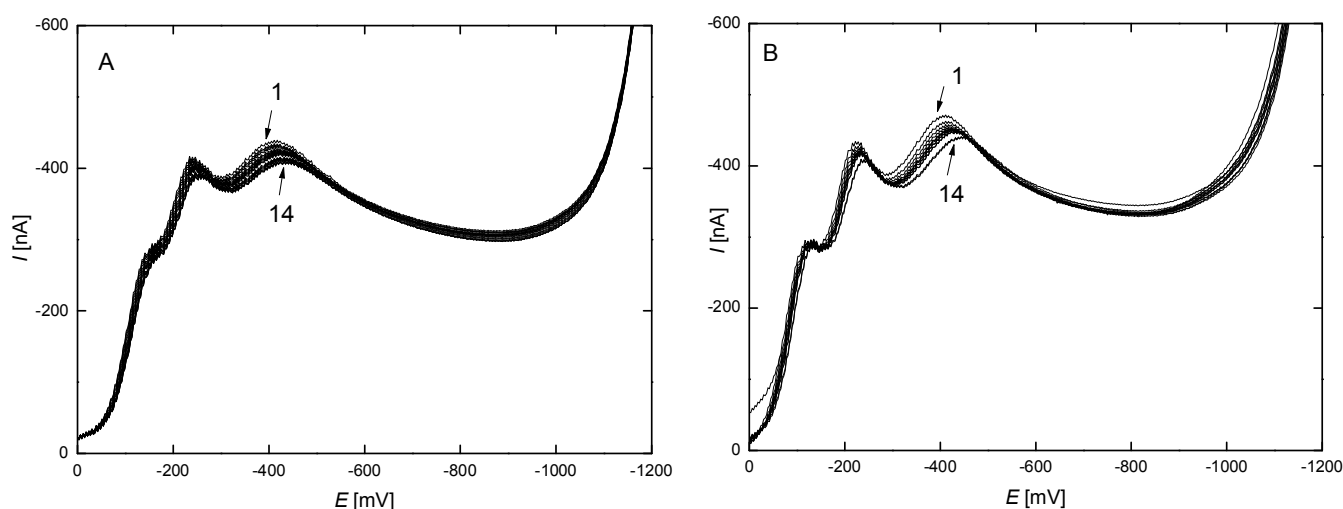
$$E_{p,3} [\text{mV}] = -44,4pH^* - 359,4 \quad (R = -0,980)$$



Obr. 9 Závislost potenciálu TNT o  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l na pH. Měřeno technikou DCV v prostředí methanol-BR pufr (1:9) na m-AgSAE. Zobrazeny jsou závislosti prvního píku (1), druhého píku (2) a třetího píku (3).

#### 4.1.2 Opakovatelnost stanovení a vliv regeneračních potenciálů

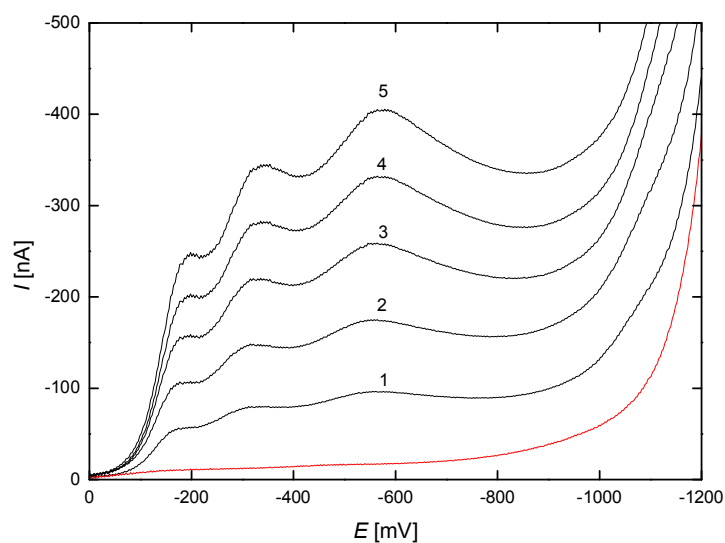
Vliv regeneračních potenciálů na stanovení TNT by zjišťován pomocí techniky DCV. Výsledné voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 10. U těchto měření buď byl nebo nebyl použit regenerační krok. Pro měření bez vkládání regeneračních potenciálů byly vypočteny relativní směrodatné odchylky pro jednotlivé píky. První pík měl relativní směrodatnou odchylku 1,52 %, druhý pík 0,91 % a třetí pík 1,02 %. Dále byly vkládány regenerační potenciály na pracovní elektrodu  $E_{\text{reg},1} = 150$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -1100$  mV. U těchto měření však byla relativní směrodatná odchylka příliš vysoká. Proto se našly jiné regenerační potenciály, u kterých měla odchylka hodnotu nižší. U měření, kde byly vkládány regenerační potenciály ( $E_{\text{reg},1} = 0$ ,  $E_{\text{reg},2} = -1100$  mV), měl první pík relativní směrodatnou odchylku 1,13 %, druhý pík 1,31 % a třetí pík 2,33 %. Zde byl navíc první pík lépe vyvinutý a snáz vyhodnotitelný. Stabilita odezvy obou měření byla poměrně vysoká. I přes skutečnost, že relativní směrodatné odchylky byly u systému bez regenerací nižší, byly regenerační kroky dále zařazeny pro všechna následující měření.



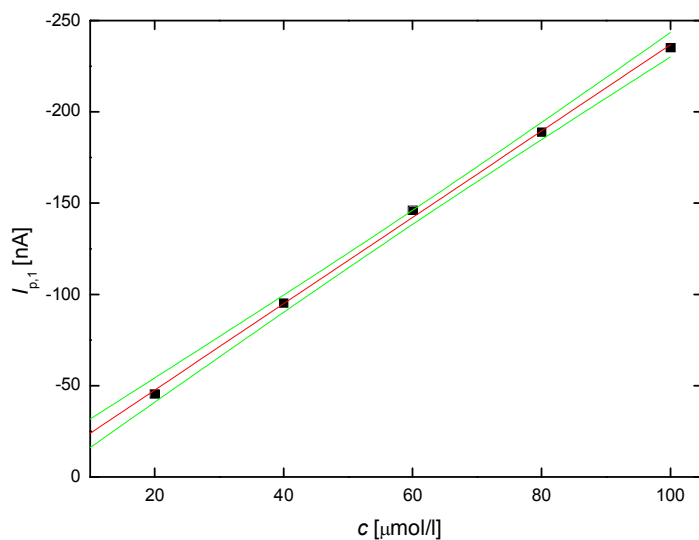
Obr. 10 DC voltamogramy závislosti velikosti proudu  $I$  na potenciálu  $E$  pro TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Měřeno na m-AgSAE a) bez vkládání regeneračních potenciálů b) s vkládáním regeneračních potenciálů ( $E_{\text{reg},1} = 0$  mV,  $E_{\text{reg},2} = -1100$  mV) v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9);  $n = 14$

### 4.1.3 Kalibrační závislosti

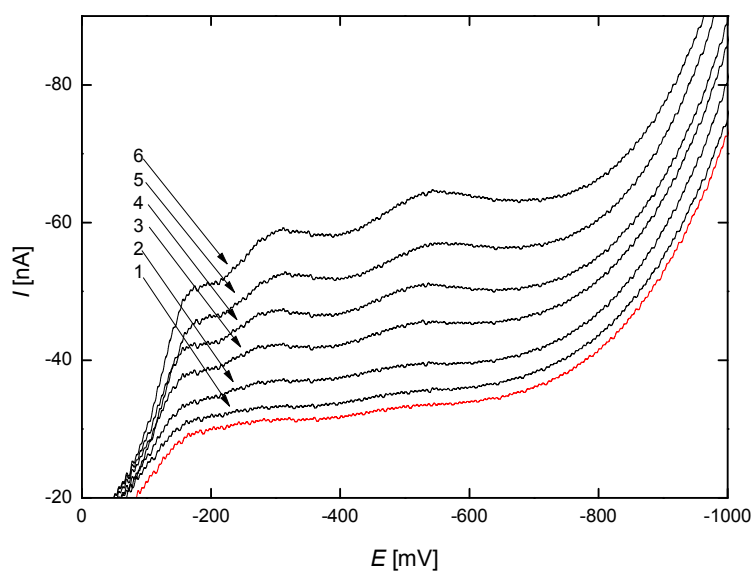
Koncentrační závislosti TNT byly proměřeny technikou DC voltametrie na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9), a to v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l (obr. 11) a  $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l (obr. 13). Kalibrační přímky prvního píku u jednotlivých rozmezích jsou ukázány na obr. 12 a 14. Toto stanovení se vyhodnocovalo tak, že se proud poskytovaný analytem odečetl od proudu základního elektrolytu. Relativní směrodatná odchylka nejnižší měřitelné koncentrace ( $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l) byla pro první pík 6,2 %, pro druhý pík 8,1 % a třetí pík 10,4 %. Naopak pro nejvyšší koncentrace byly směrodatné odchylky 1,0 %, 1,1 % a 1,3 %. Meze stanovitelnosti TNT pro jednotlivé píky a charakteristika kalibračních křivek jsou vypsány v tab. 7, statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší koncentraci TNT je vypsáno v tab. 8.



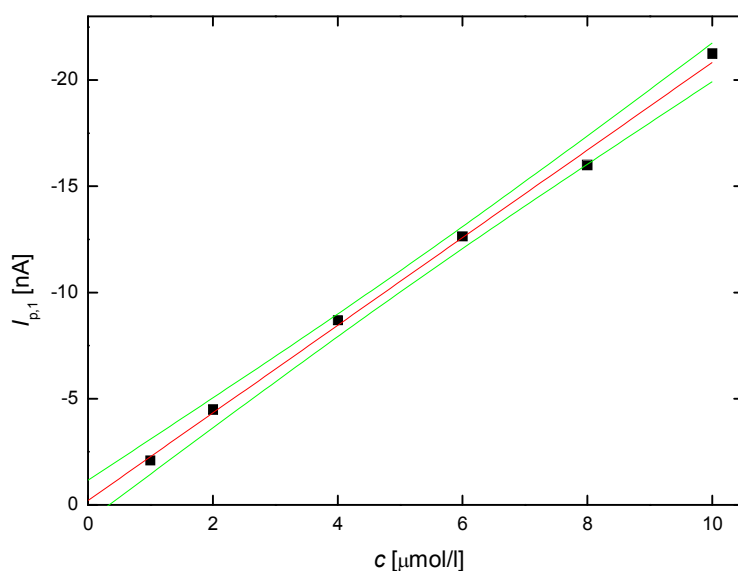
Obr. 11 DC voltamogramy TNT v rozmezí koncentrací  $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Vkládané regenerační potenciály měly hodnoty  $E_{\text{reg},1} = 0$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -1100$  mV. Pracovní elektroda byla m-AgSAE. Koncentrace TNT (mol/l) :  $2 \cdot 10^{-5}$  (1),  $4 \cdot 10^{-5}$  (2),  $6 \cdot 10^{-5}$  (3),  $8 \cdot 10^{-5}$  (4),  $10 \cdot 10^{-5}$  (5). Červená křivka náleží základnímu elektrolytu.



Obr. 12 Kalibrační přímka prvního píku stanovení TNT technikou DCV na m-AgSAE v roztoku methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Rozmezí koncentrací TNT je  $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l.



Obr. 13 Voltamogramy TNT měřené technikou DCV v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Použitá pracovní elektroda byla m-AgSAE, vloženy byly regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 0$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -1100$  mV. Koncentrace TNT (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-6}$  (1),  $2 \cdot 10^{-6}$  (2),  $4 \cdot 10^{-6}$  (3),  $6 \cdot 10^{-6}$  (4),  $8 \cdot 10^{-6}$  (5),  $10 \cdot 10^{-6}$  (6). Červená křivka náleží základnímu elektrolytu.



Obr. 14 Kalibrační přímka prvního píku stanovení TNT technikou DCV na m-AgSAE v roztoku methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Rozmezí koncentrací TNT je  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l.

Tab. 7 Parametry kalibračních přímek stanovení TNT technikou DCV na m-AgSAE v roztoku methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9).

c [mol/l]	pík	Směrnice <sup>a</sup> [mA·l/mol]	Úsek <sup>b</sup> [nA]	R	L <sub>Q</sub> [μmol/l]
$2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$	1	-2,365 ± 0,043	-0,3 ± 2,8	-0,999	
	2	-3,004 ± 0,062	-3,0 ± 4,1	-0,999	
	3	-3,887 ± 0,047	-1,7 ± 3,1	-0,999	
$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	1	-2,063 ± 0,057	-0,20 ± 0,34	-0,998	0,63
	2	-2,779 ± 0,073	0,44 ± 0,44	-0,998	0,54
	3	-3,104 ± 0,082	0,74 ± 0,50	-0,998	0,74

a - intervaly představující horní a dolní konfidenční limity ( $\alpha = 0,05$ )

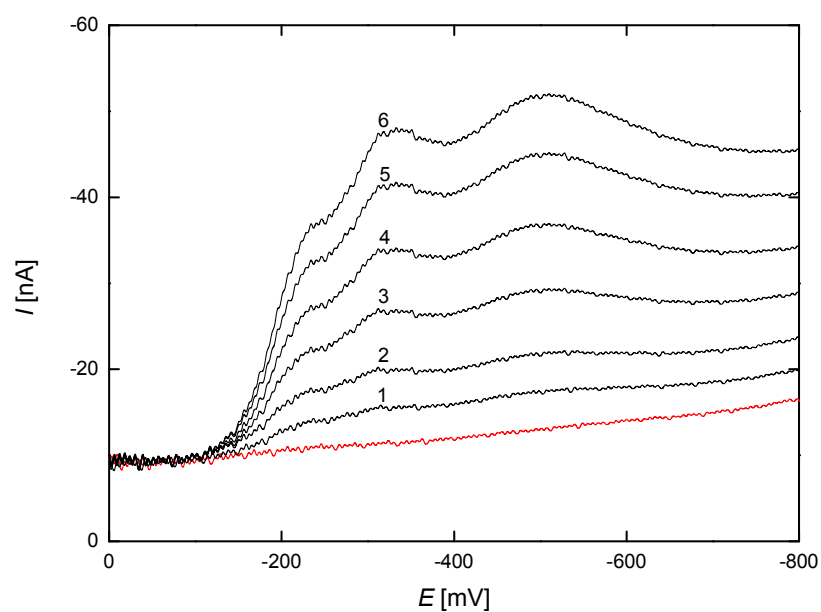
b - úseky nejsou statisticky významně odlišné od nuly na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

Tab. 8 Statistické vyhodnocení opakovatelnosti měření TNT ( $n=10$ ) technikou DC voltametrie na m-AgSAE v roztoku methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Zobrazeny jsou zde opakovatelnosti pro nejvyšší měřenou a nejnižší koncentraci TNT.

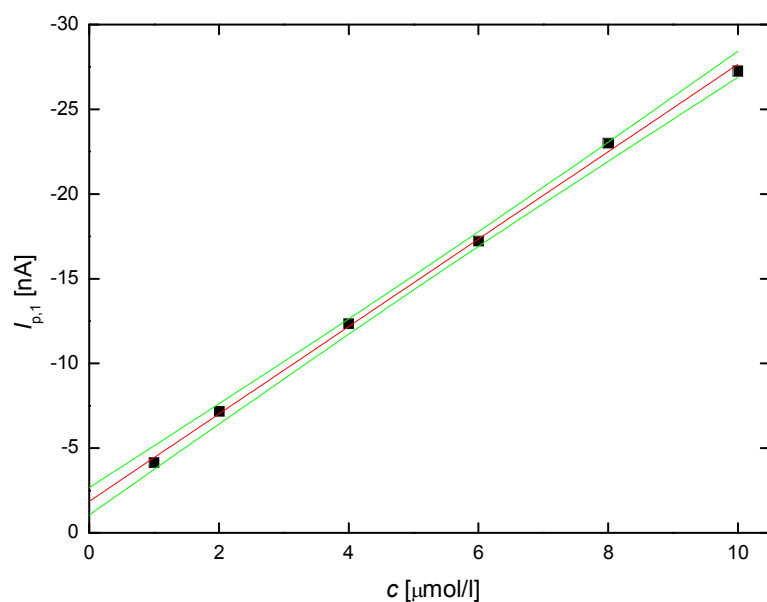
c [mol/l]	pík	$\tilde{x}$ [nA]	s [nA]	s <sub>r</sub> [%]
$1 \cdot 10^{-6}$	1	-2,09	0,13	6,2
	2	-1,88	0,15	8,1
	3	-2,21	0,23	10,4
$1 \cdot 10^{-4}$	1	-235,3	2,4	1,0
	2	-329,5	3,6	1,1
	3	-387,9	4,9	1,3

#### 4.1.4 Stanovení TNT v pitné a říční vodě

Po experimentech s deionizovanou vodou byl TNT přímo stanoven v modelových vzorcích pitné a říční vody. Pitná voda byla získána z vodovodní sítě v budově Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Říční voda pocházela z Vltavy z oblasti Praha – Výtoň. Měření bylo prováděno v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l v pitné vodě (obr. 15) a říční vodě (obr. 17). Kalibrační přímky prvního píku v jednotlivých rozmezích jsou ukázány na obr. 16 a 18. Použita byla opět m-AgSAE při regeneračních potenciálech  $E_{\text{reg},1} = 0$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -1100$  mV. Kalibrační závislosti prvních píků u stanovení koncentrací  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  jsou zobrazeny na obr. 16 a 18. Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNT v pitné a říční vodě jsou uvedeny v tab. 9. U stanovení v říční vodě byla nejmenší měřitelná koncentrace TNT  $4 \cdot 10^{-6}$  mol/l narozdíl od stanovení v pitné vodě, kde byla nejmenší možná měřitelná hodnota  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l. V tab. 10 jsou statisticky vyhodnocena měření opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší stanovitelnou koncentraci TNT.

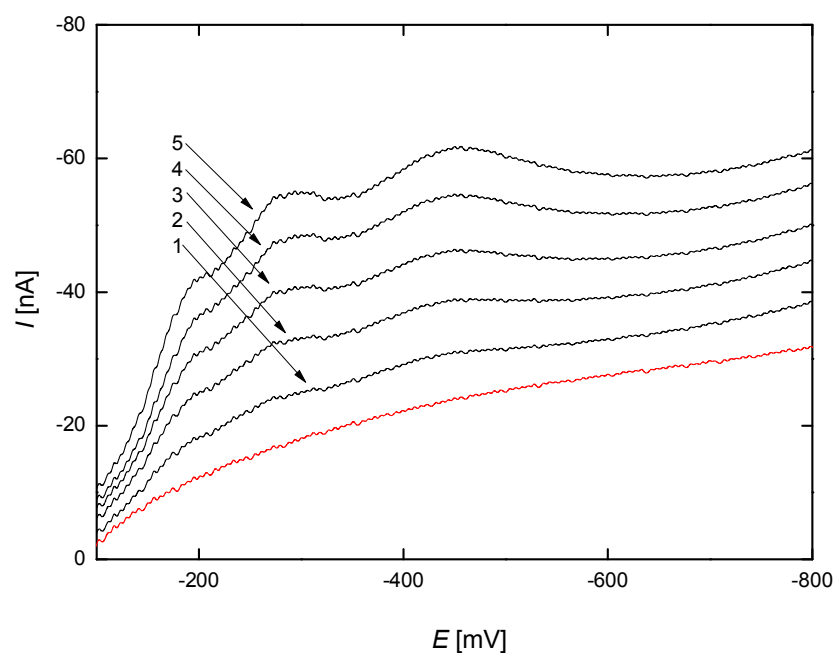


Obr. 15 Voltamogramy TNT měřené technikou DCV na m-AgSAE v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l v modelových vzorcích pitné vody (pitná voda s přidavkem TNT-BR pufr o pH 4,0 (9:1)), použity regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 0$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -1100$  mV. Koncentrace TNT v pitné vodě (mol/l):  $1 \cdot 10^{-6}$  (1),  $2 \cdot 10^{-6}$  (2),  $4 \cdot 10^{-6}$  (3),  $6 \cdot 10^{-6}$  (4),  $8 \cdot 10^{-6}$  (5),  $10 \cdot 10^{-6}$  (6). Červená křivka náleží základnímu elektrolytu.

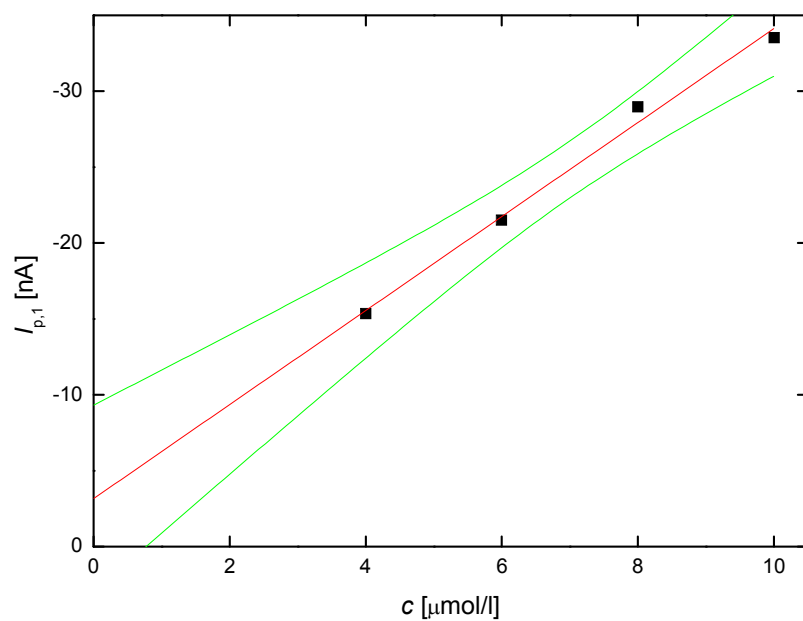


Obr. 16 Kalibrační přímka prvního píku stanovení TNT technikou DC voltametrie na m-AgSAE v modelových vzorcích pitné vody. Rozmezí koncentrací TNT je  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l.





Obr. 17 Voltamogramy TNT měřené technikou DCV na m-AgSAE v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l v modelových vzorcích říční vody (říční voda s přidavkem TNT-BR pufr o pH 4,0 (9:1)). Koncentrace TNT v říční vodě (mol/l) :  $2 \cdot 10^{-6}$  (1),  $4 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $8 \cdot 10^{-6}$  (4),  $10 \cdot 10^{-6}$  (5). Červená křivka náleží základnímu elektrolytu.



Obr. 18 Kalibrační přímka prvního píku stanovení TNT technikou DCV na m-AgSAE v modelových vzorcích říční vody. Rozmezí koncentrací TNT je  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l.

Tab. 9 Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNT technikou DCV na m-AgSAE v modelových vzorcích pitné vody a říční vody. Vložené regenerační potenciály měly hodnoty  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -1100 \text{ mV}$ .

voda	c [mol/l]	pík	směrnice <sup>a</sup> [mA·l/mol]	úsek <sup>b</sup> [nA]	R	L <sub>Q</sub> [μmol/l]
pitná	1·10 <sup>-5</sup> -1·10 <sup>-4</sup>	1	-1,818 ± 0,085	-12,5 ± 3,7	-0,997	
		2	-2,756 ± 0,085	-11,8 ± 4,8	-0,998	
		3	-2,982 ± 0,085	-10,9 ± 5,8	-0,998	
	1·10 <sup>-6</sup> - 1·10 <sup>-5</sup>	1	-2,580 ± 0,048	-1,86 ± 0,29	-0,999	0,9
		2	-3,715 ± 0,057	-1,52 ± 0,35	-0,999	0,9
		3	-4,047 ± 0,085	-2,14 ± 0,51	-0,999	1,4
řiční	1·10 <sup>-5</sup> -1·10 <sup>-4</sup>	1	-1,758 ± 0,097	-29,7 ± 5,9	-0,993	
		2	-2,64 ± 0,11	-25,3 ± 6,3	-0,996	
		3	-2,91 ± 0,12	-26,1 ± 7,1	-0,996	
	4·10 <sup>-6</sup> - 1·10 <sup>-5</sup>	1	-3,10 ± 0,20	-3,2 ± 1,4	-0,994	2,8
		2	-4,55 ± 0,34	-0,02 ± 2,52	-0,992	2,8
		3	-5,65 ± 0,47	7,2 ± 3,4	-0,990	2,5

a - intervaly představující horní a dolní konfidenční limity ( $\alpha = 0,05$ )

b - úseky nejsou statisticky významně odlišné od nuly na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

Tab. 10 Statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší koncentraci TNT v modelových vzorcích pitné a říční vody. Vložené regenerační potenciály měly hodnoty  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -1100 \text{ mV}$ .

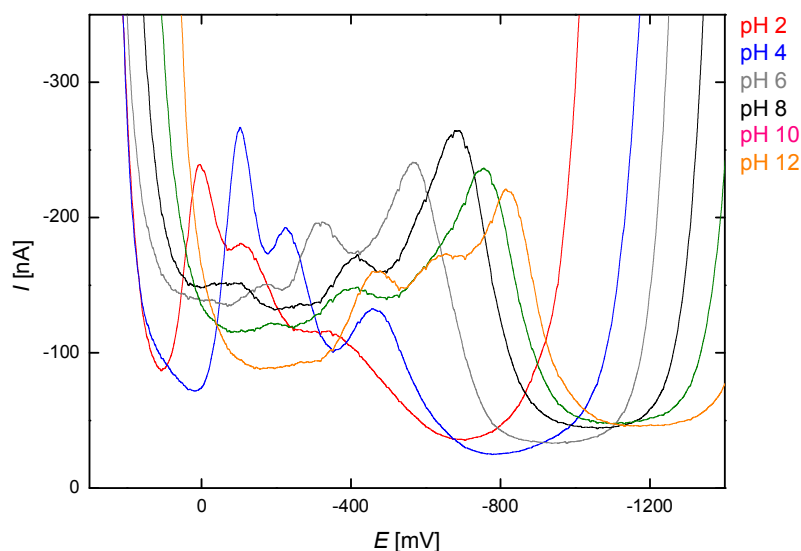
voda	c [mol/l]	pík	$\tilde{x}$ [nA]	s [nA]	s <sub>r</sub> [%]
pitná	$1 \cdot 10^{-4}$	1	-190,2	1,7	0,87
		2	-280,7	3,0	1,1
		3	-303,7	5,1	1,7
	$1 \cdot 10^{-6}$	1	-3,87	0,24	6,3
		2	-4,82	0,35	7,3
		3	-5,91	0,55	9,2
říční	$1 \cdot 10^{-4}$	1	-200,3	1,1	0,56
		2	-283,3	1,7	0,58
		3	-314,4	4,5	1,4
	$4 \cdot 10^{-6}$	1	-15,47	0,86	5,5
		2	-18,1	1,3	7,0
		3	-15,5	1,4	9,2

## 4.2 Technika DPV

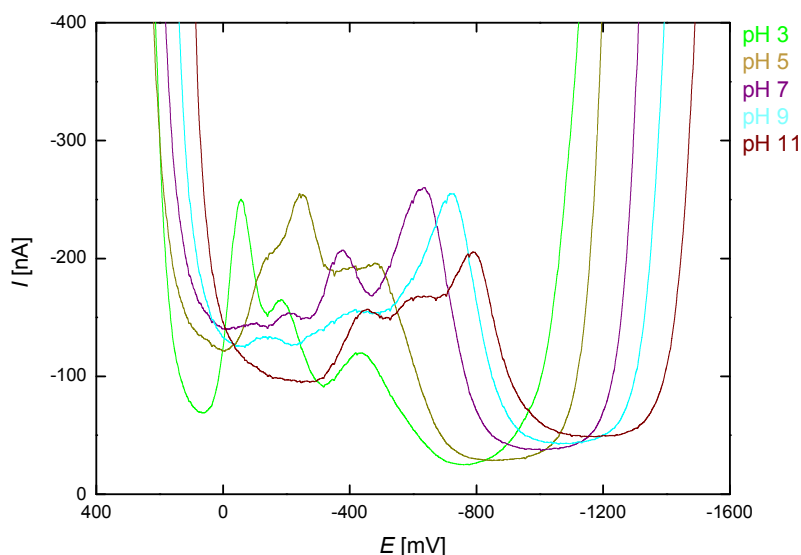
### 4.2.1 Vliv pH

Voltametrické chování TNT při DPV bylo měřeno na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr (1:9) o pH použitého pufru 2,0-12,0. Roztoky TNT měly koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

Získané voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 19 (pro sudé hodnoty pH pufru) a obr. 20 (pro liché hodnoty pH pufru). Na DP voltamogramech bylo možné v kyselém, neutrálním i zásaditém prostředí pozorovat tři píky. Nejlépe vyvinutý pík s nejvyšší odezvou byl pozorován při pH 4,0. Toto pH bylo zvoleno jako nejvhodnější a použito pro další měření.



Obr. 19 Diferenční pulzní voltamogramy TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufru (1:9). Zobrazeny jsou hodnoty pH BR pufru 2,0 ; 4,0 ; 6,0 ; 8,0 ; 10,0 ; 12,0.



Obr. 20 Diferenční pulzní voltamogramy TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufru (1:9). Zobrazeny jsou hodnoty pH BR pufru 3,0 ; 5,0 ; 7,0 ; 9,0 ; 11,0.

Potenciály ( $E_p$ ) a proudy ( $I_p$ ) jednotlivých píků byly dále vyhodnoceny. Obr. 21 ukazuje závislost potenciálů jednotlivých píků na pH. Pro závislost potenciálu prvního píku ( $E_{p,1}$ ) na  $\text{pH}^*$  byl získán následující vztah :

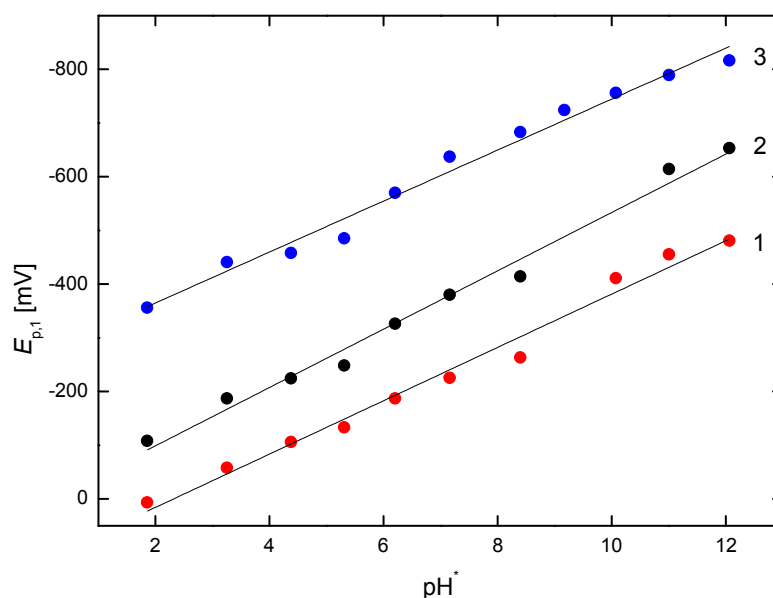
$$E_{p,1} [\text{mV}] = -49,6\text{pH}^* + 114,9 \quad (R = -0,992)$$

Pro závislost potenciálu druhého píku ( $E_{p,2}$ ) na  $\text{pH}^*$  byl získán následující vztah :

$$E_{p,2} [\text{mV}] = -54,3\text{pH}^* - 9,5 \quad (R = -0,993)$$

Pro závislost potenciálu třetího píku ( $E_{p,3}$ ) na  $\text{pH}^*$  byl získán následující vztah :

$$E_{p,3} [\text{mV}] = -47,5\text{pH}^* - 270,0 \quad (R = -0,990)$$

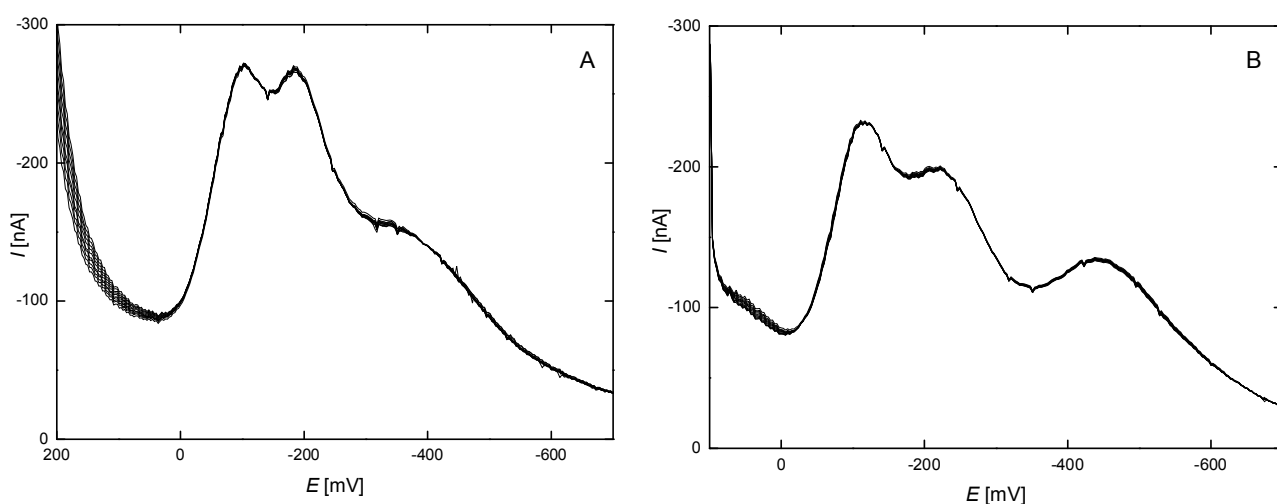


Obr. 21 Závislost potenciálu TNT o  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l na pH. Měřeno technikou DPV v prostředí methanol-BR pufr (1:9) na m-AgSAE. Zobrazeny jsou závislosti prvního píku (1), druhého píku (2) a třetího píku (3).

#### 4.2.2 Opakovatelnost stanovení a vliv regeneračních potenciálů

Po zjištění optimálního pH byl zkoumán vliv regeneračních potenciálů vkládaných na pracovní elektrodu na opakovatelnost měření. DP voltamogramy TNT měřené na m-AgSAE za zvolených optimálních podmínek ukazující vliv nevložených a vložených regeneračních potenciálů jsou vidět na obr. 22. S použitím i bez použití elektrochemické

regenerace mezi jednotlivými měřeními TNT nedocházelo k pasivaci elektrody. Velikost odezvy analytu se při hned po prvním měření ustálila. To samé se dělo i v případě, kdy byly na m-AgSAE vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 150 \text{ mV}$  a  $E_{\text{reg},2} = -1200 \text{ mV}$ . U těchto potenciálů však byla vypočtená relativní směrodatná odchylka příliš vysoká. Nalezly se proto jiné regenerační potenciály ( $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$  a  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$ ), u kterých relativní směrodatná odchylka nabývala přijatelnějších hodnot. U systému s regeneračním krokem byla odezva menší než u systému druhého. Pro velikosti odezev jednotlivých píků při nevkládání či vkládání regeneračních potenciálů byly pro 10 měření vypočítány relativní směrodatné odchylky (tab. 11). Je očividné, že směrodatné odchylky druhého a třetího píku v systému, ve kterém regenerační potenciály byly vkládány, jsou nižší než u systému, ve kterém regenerační potenciály vkládány nebyly. Navíc je u tohoto měření třetí pík lépe vyhodnotitelný. Na druhé straně je proudová odezva píků u měření s regenerací podstatně nižší a relativní směrodatná odchylka prvního píku vyšší než u měření bez regenerace. Z důvodu vyšší opakovatelnosti a lepší stability odezvy analytu byly při všech dalších měření vkládány regenerační potenciály na pracovní elektrodu.



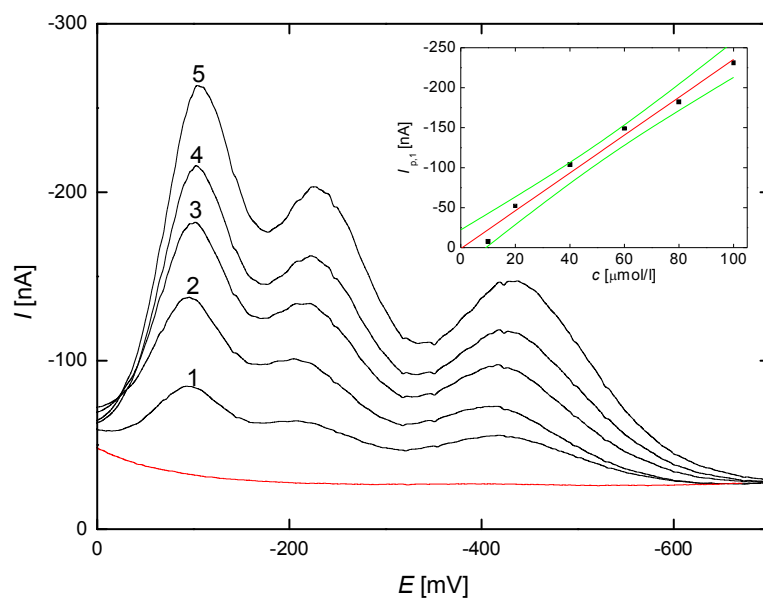
Obr. 22 DP voltamogramy TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) měřené a) bez vkládání regeneračních potenciálů b) s vkládáním regeneračních potenciálů  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$  mezi jednotlivými měřeními na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9);  $n = 10$

Tab. 11 Relativní směrodatné odchylky jednotlivých píků při nevkládání regeneračních potenciálů a při vkládání regeneračních potenciálů ( $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$ ).

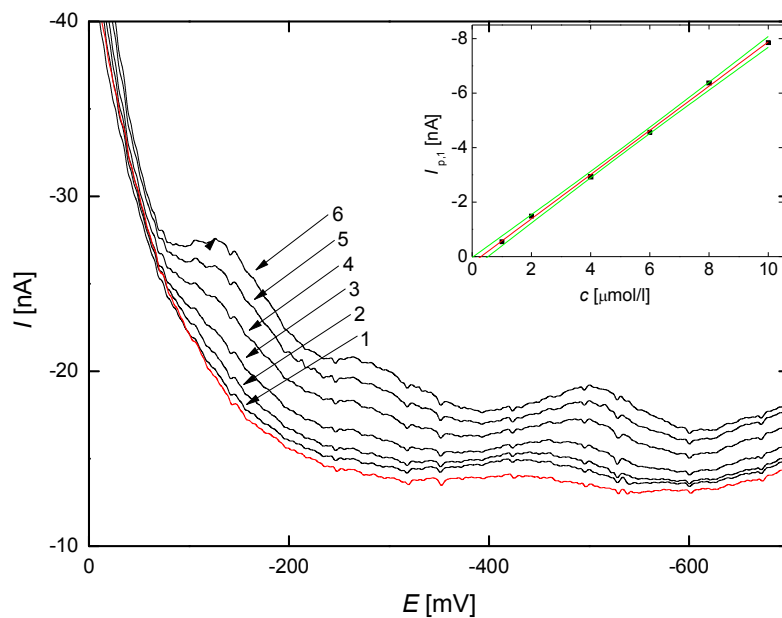
měření bez regenerace			měření s regenerací		
pík 1	pík 2	pík 3	pík 1	pík 2	pík 3
0,40	1,56	2,88	0,81	1,09	1,19

### 4.2.3 Kalibrační závislosti

Měření koncentračních závislostí TNT bylo prováděno technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Regenerační potenciály vkládané na pracovní elektrodu měly hodnoty  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$  a  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$ . Měřené koncentrační rozmezí TNT bylo  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Výšky píku při tomto stanovení byly vyhodnocovány tak, že byl proud poskytovaný analytem odečítán od proudu základního elektrolytu. Důvodem byla přítomnost nečistoty, která se nacházela v oblasti třetího píku. Nejnížší měřenou koncentrací byla koncentrace  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ . Závislost proudů jednotlivých píků  $I_p$  na koncentraci TNT jsou ukázány na obr. 23 a obr. 24, charakteristiky kalibračních přímek a vypočtené meze stanovitelnosti pro stanovení TNT v roztoku methanol-BR pufr o pH 4,0 na m-AgSAE jsou vypsány v tab. 12 a statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejvyšší stanovovanou koncentraci analytu  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  a nejnižší stanovovanou koncentraci  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  jsou vypsány v tab. 13. Vypočtená mez stanovitelnosti TNT prvního píku byla  $0,5 \text{ } \mu\text{mol/l}$ , druhého píku  $1,0 \text{ } \mu\text{mol/l}$  a třetího píku  $1,32 \text{ } \mu\text{mol/l}$ .



Obr. 23 DP voltamogramy TNT v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Koncentrace TNT (mol/l):  $2 \cdot 10^{-5}$  (1),  $4 \cdot 10^{-5}$  (2),  $6 \cdot 10^{-5}$  (3),  $8 \cdot 10^{-5}$  (5),  $10 \cdot 10^{-5}$  (6). Červená křivka náleží základnímu elektrolytu. V pravém horním rohu je zobrazena kalibrační přímka pro první pík.



Obr. 24 Diferenční pulzní voltamogramy TNT v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Koncentrace TNT (mol/l):  $1 \cdot 10^{-6}$  (1),  $2 \cdot 10^{-6}$  (2),  $4 \cdot 10^{-6}$  (3),  $6 \cdot 10^{-6}$  (4),  $8 \cdot 10^{-6}$  (5),  $10 \cdot 10^{-6}$  (6). Červená křivka náleží základnímu elektrolytu. V pravém horním rohu je zobrazena kalibrační přímka pro první pík.

Tab. 12 Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNT technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9).

c [mol/l]	pík	směrnice <sup>a</sup> [mA·l/mol]		úsek <sup>b</sup> [nA]		R	L <sub>Q</sub> [μmol/l]
1·10 <sup>-5</sup> - 1·10 <sup>-4</sup>	1	-2,37	± 0,14	1,3	± 8,5	-0,991	
	2	-1,796	± 0,074	4,1	± 4,5	-0,996	
	3	-1,211	± 0,060	1,3	± 3,6	-0,994	
1·10 <sup>-6</sup> - 1·10 <sup>-5</sup>	1	-0,812	± 0,012	0,239	± 0,075	-0,999	0,46
	2	-0,662	± 0,017	0,09	± 0,11	-0,998	1,0
	3	-0,562	± 0,018	-0,20	± 0,11	-0,997	1,3

a - intervaly představující horní a dolní konfidenční limity ( $\alpha = 0,05$ )

b - úseky nejsou statisticky významně odlišné od nuly na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

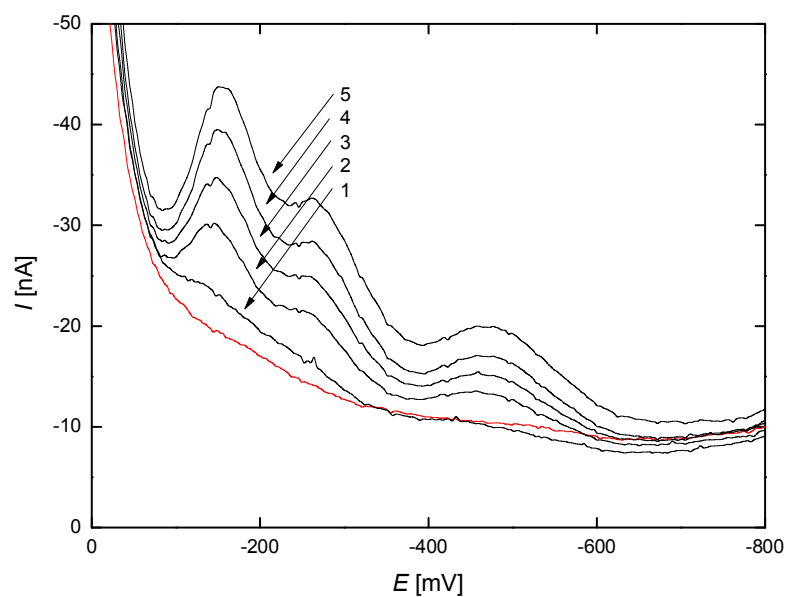
Tab. 13 Statistické vyhodnocení opakovatelnosti měření TNT technikou DPV na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr o pH 4,0 (1:9). Opakovatelnost počítána pro nejvyšší (1·10<sup>-4</sup> mol/l) a nejnižší měřenou koncentraci TNT (1·10<sup>-6</sup> mol/l);  $n=10$

c [mol/l]	pík	$\tilde{x}$ [nA]	s [nA]	s <sub>r</sub> [%]
1·10 <sup>-4</sup>	1	-226,2	3,1	1,4
	2	-173,2	1,5	0,85
	3	-118,6	1,5	1,3
1·10 <sup>-6</sup>	1	-0,541	0,037	6,9
	2	-0,680	0,068	9,9
	3	-0,719	0,074	10,3

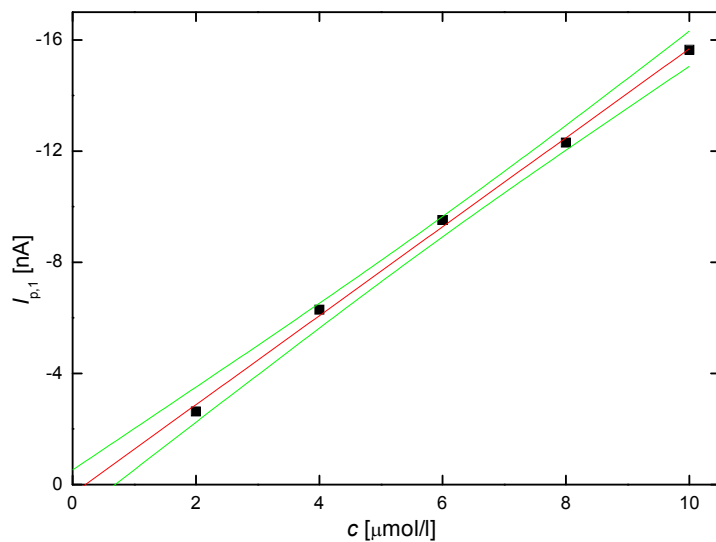
#### 4.2.4 Stanovení TNT v modelových vzorcích pitné a říční vody

Po naměření kalibrační závislosti v deionizované vodě byl TNT stanoven v modelových vzorcích pitné a říční vody. Pitná voda byla získána z vodovodní sítě v budově Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Říční voda pocházela z Vltavy z oblasti Praha – Výtoň. Koncentrační závislosti byly proměřeny pro pitnou vodu v rozmezí 1·10<sup>-6</sup>–1·10<sup>-4</sup> mol/l, pro říční vodu v rozmezí 2·10<sup>-6</sup>–1·10<sup>-4</sup> mol/l. Ukázka jedné kalibrační závislosti pro koncentrační rozmezí 1·10<sup>-6</sup>–1·10<sup>-5</sup> mol/l v pitné vodě pro první pík je zobrazena na obr. 25, v říční vodě na obr. 27. Závislost proudu prvního píku na koncentraci TNT v pitné vodě je zobrazena na obr. 26, v říční vodě na obr. 28.

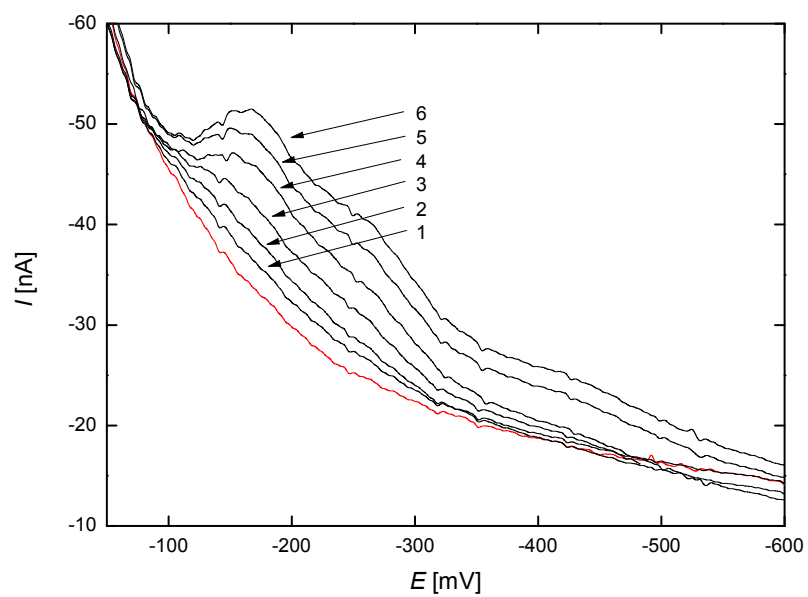




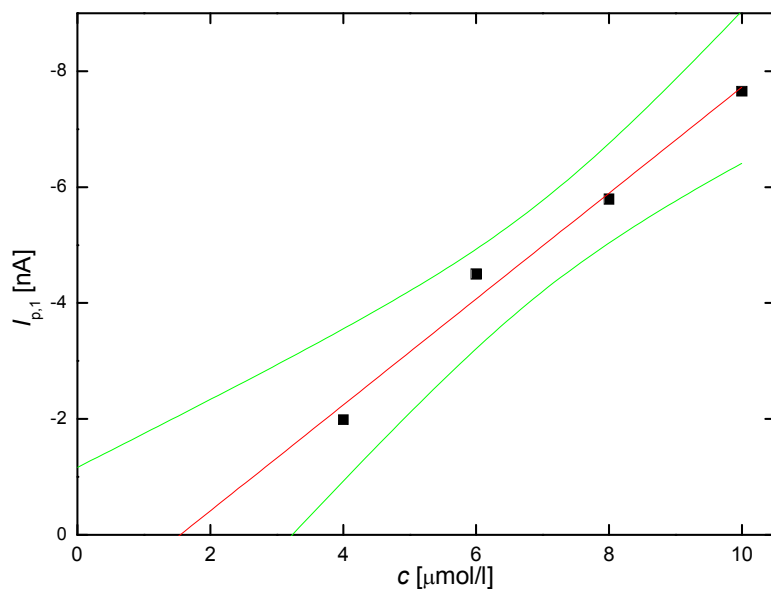
Obr. 25 DP voltamogramy TNT měřené v modelových vzorcích pitné vody (pitná voda s přidavkem TNT-BR pufr o pH 4,0 (9:1)),  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$ . Koncentrace TNT v pitné vodě (mol/l):  $2 \cdot 10^{-6}$  (1),  $4 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $8 \cdot 10^{-6}$  (4),  $10 \cdot 10^{-6}$  (5). Červenou barvou je označen základní elektrolyt.



Obr. 26 Kalibrační přímka – závislost proudu prvního píku na koncentraci TNT. Koncentrační rozmezí bylo  $1 \cdot 10^{-6} - 10 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ .



Obr. 27 DP voltamogramy TNT měřené v modelových vzorcích říční vody (říční voda s přidavkem TNT-BR pufr o pH 4,0 (9:1)),  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$ . Koncentrace TNT v říční vodě (mol/l):  $2 \cdot 10^{-6}$  (1),  $4 \cdot 10^{-6}$  (2),  $6 \cdot 10^{-6}$  (3),  $8 \cdot 10^{-6}$  (4),  $10 \cdot 10^{-6}$  (5). Červenou barvou je označen základní elektrolyt.



Obr. 28 Kalibrační přímka – závislost proudu prvního píku na koncentraci TNT. Koncentrační rozmezí bylo  $1 \cdot 10^{-6} - 10 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ .

Vyhodnocovány byly opět všechny tři píky v pitné vodě, v říční vodě se v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l objevily pouze dva vyhodnotitelné píky. Mez stanovitelnosti dosažitelná v pitné vodě činila  $1,0 \mu\text{mol/l}$  a v říční vodě  $0,92 \mu\text{mol/l}$ . Příslušné parametry kalibračních závislostí pro jednotlivé píky v jednotlivých koncentračních rozmezích jsou uvedeny v tab. 14, statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší koncentraci TNT je uvedeno v tab. 15.

Tab. 14 Parametry kalibračních přímk pro stanovení TNT metodou DPV na m-AgSAE v modelových vzorcích pitné a říční vody. Vložené regenerační potenciály měly hodnoty  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$

voda	c [mol/l]	pík	směrnice <sup>a</sup> [mA·l/mol]	úsek <sup>b</sup> [nA]	R	$L_Q$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]
pitná	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	1	$-1,602 \pm 0,041$	$0,33 \pm 0,27$	-0,999	1,0
		2	$-0,951 \pm 0,018$	$0,53 \pm 0,12$	-0,999	1,8
		3	$-0,401 \pm 0,024$	$-0,61 \pm 0,16$	-0,995	4,5
	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	1	$-1,648 \pm 0,049$	$-2,1 \pm 3,0$	-0,998	
		2	$-1,307 \pm 0,047$	$3,4 \pm 2,9$	-0,998	
		3	$-0,708 \pm 0,033$	$3,9 \pm 2,0$	-0,996	
	$4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	1	$-0,914 \pm 0,082$	$1,40 \pm 0,60$	-0,982	1,9
		2	$-0,650 \pm 0,035$	$2,05 \pm 0,26$	-0,997	0,85
		3	$-0,648 \pm 0,018$	$9,6 \pm 1,2$	-0,999	
říční	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	1	$-1,399 \pm 0,031$	$2,5 \pm 1,9$	-0,999	
		2	$-1,336 \pm 0,041$	$7,1 \pm 2,5$	-0,998	
		3	$-0,648 \pm 0,018$	$9,6 \pm 1,2$	-0,999	

a - intervaly představující horní a dolní konfidenční limity ( $\alpha = 0,05$ )

b - úseky nejsou statisticky významně odlišné od nuly na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

Tab. 15 Statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší koncentraci TNT v modelových vzorcích pitné vody a říční vody. Vloženy byly regenerační potenciály o  $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -600 \text{ mV}$

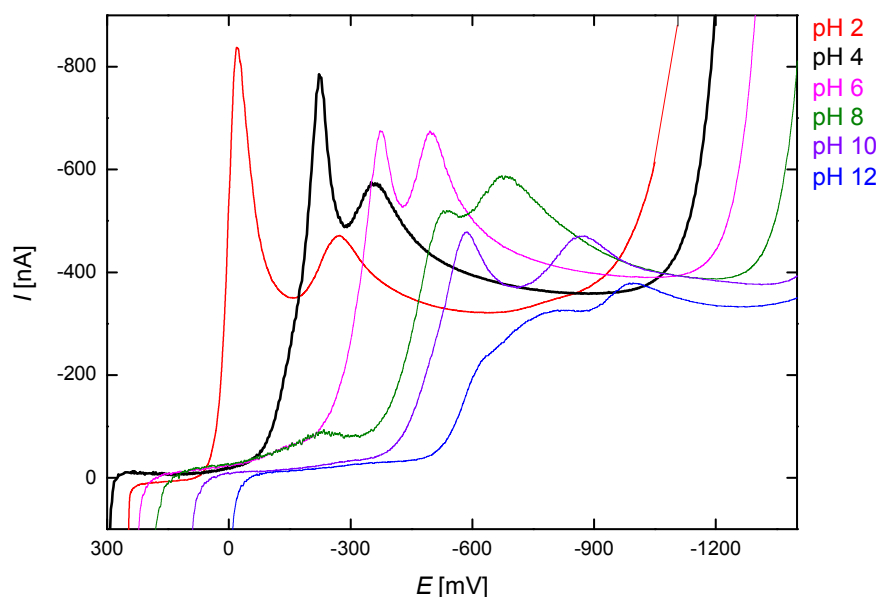
voda	c [mol/l]	pík	$\tilde{x}$ [nA]	s [nA]	$s_r$ [%]
pitná	$1 \cdot 10^{-4}$	1	-163,04	0,75	0,46
		2	-123,7	1,2	0,97
		3	-66,7	1,0	1,5
	$2 \cdot 10^{-6}$	1	-2,58	0,16	6,2
		2	-1,24	0,17	13,7
		3	-1,21	0,18	14,9
	$1 \cdot 10^{-4}$	1	-133,80	0,61	0,46
		2	-122,80	0,47	0,38
		3	-54,23	0,82	1,5
říční	$4 \cdot 10^{-6}$	1	-1,96	0,17	8,7
		2	-0,270	0,055	20,4

## 5. Voltametrické stanovení kyseliny pikrové

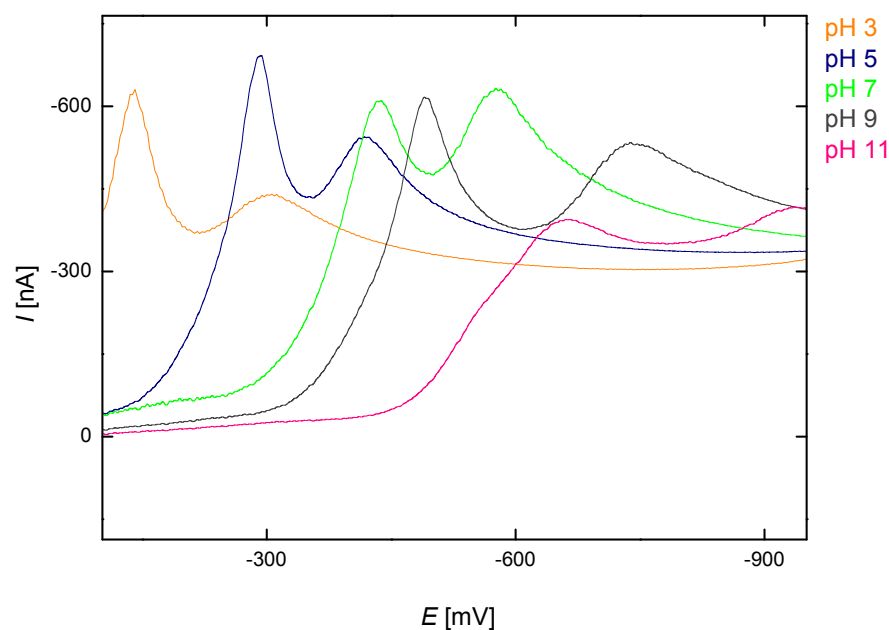
### 5.1 Technika DCV

#### 5.1.1 Vliv pH

Po stanovení diferenční pulzní voltametrií byla kyselina pikrová stanovena i technikou DC voltametrií. Podobně jako u techniky DPV bylo sledováno chování kyseliny pikrové na m-AgSAE v prostředí BR pufru, který měl různé pH (obr. 29 pro sudé hodnoty a obr. 30 pro liché hodnoty pH). Koncentrace látky byla  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Bylo zjištěno, že kyselina pikrová poskytuje v celé škále pH dva píky. Navíc dochází se zvyšujícím se pH k posunu k zápornějším potenciálům. Nejvyšší proudová odezva a nejlépe rozlišené píky měla kyselina pikrová v prostředí BR pufru o pH 2,0. Proto bylo toto pH dále použito pro proměřování opakovatelností a kalibračních závislostí.



Obr. 29 DC voltamogramy kyseliny pikrové ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) na m-AgSAE v prostředí BR pufr. Zobrazeny jsou hodnoty pH BR pufru 2,0 ; 4,0 ; 6,0 ; 8,0 ; 10,0 ; 12,0.



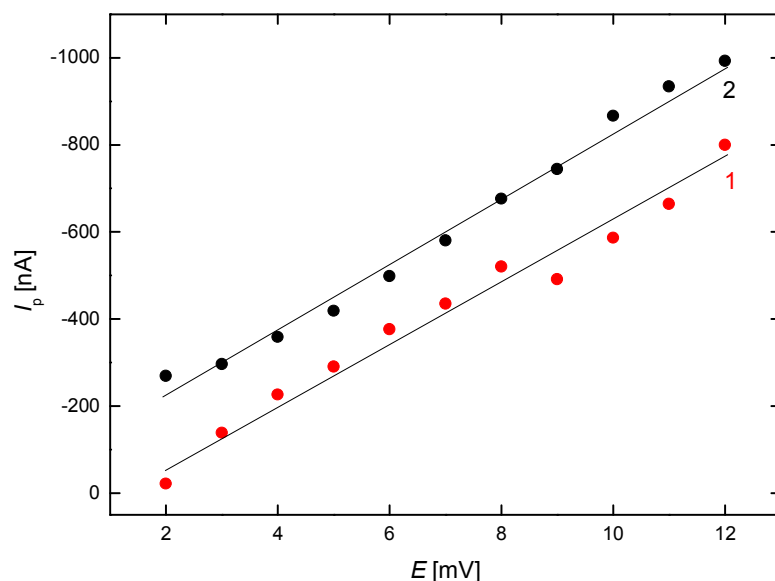
Obr. 30 DC voltamogramy kyseliny pikrové ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) na m-AgSAE v prostředí BR pufr. Zobrazeny jsou hodnoty pH BR pufru 3,0 ; 5,0 ; 7,0 ; 9,0 ; 11,0.

Potenciály ( $E_p$ ) a proudy ( $I_p$ ) vyhodnocených jednotlivých píků byly dále vyhodnocovány. Obr. 31 zobrazuje závislost potenciálů jednotlivých píků na pH. Pro závislost potenciálu prvního pík ( $E_{p,1}$ ) na pH byl získán následující vztah:

$$E_{p,1} [\text{mV}] = -69,7\text{pH} + 72,7 \quad (R = -0,990)$$

Pro závislost potenciálu druhého pík ( $E_{p,2}$ ) na pH byl získán následující vztah :

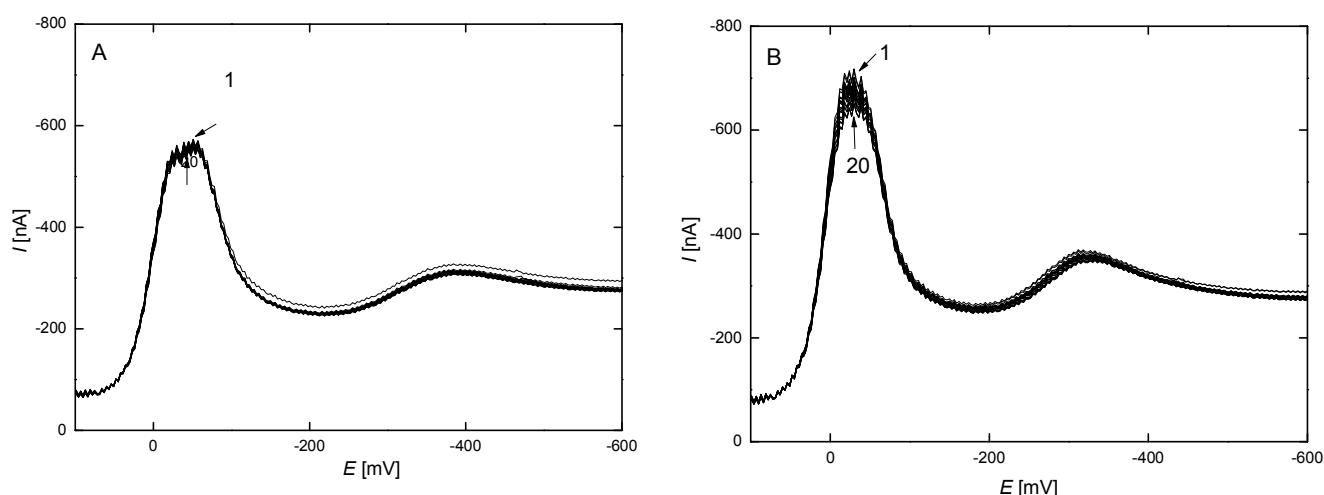
$$E_{p,2} [\text{mV}] = -77,5\text{pH} - 60,3 \quad (R = -0,995)$$



obr. 31 Závislost potenciálu kyseliny pikrové o  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l na pH. Měřeno technikou DCV v prostředí BR pufr na m-AgSAE. Zobrazeny jsou závislosti prvního píku (1) a druhého píku (2).

### 5.1.2 Opakovatelnost stanovení a vliv regeneračních potenciálů

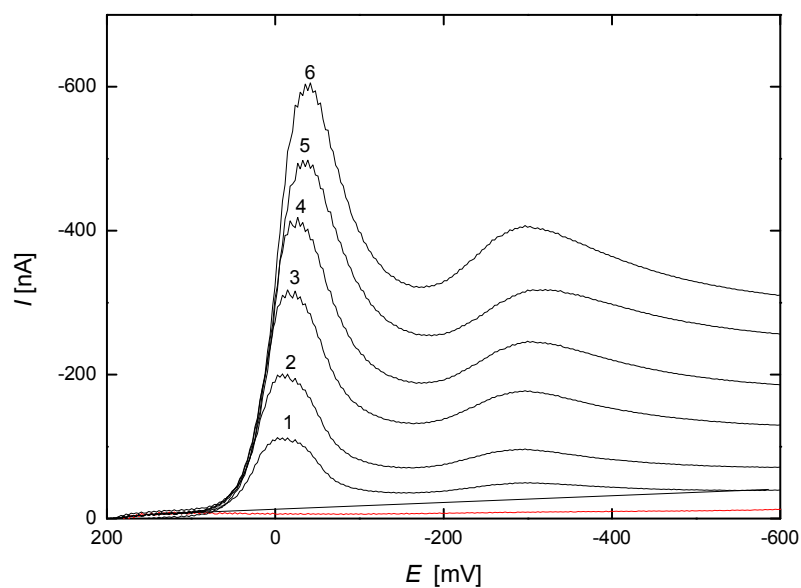
Vliv regeneračních potenciálů vkládaných před každým měřením na pracovní elektrodu byl studován v prostředí BR pufru o pH 2,0. Koncentrace kyseliny pikrové byla  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. DC voltamogramy jednotlivých měření jsou zobrazeny na obr. 32. Pro velikosti odezev jednotlivých píků byly vypočteny relativní směrodatné odchylky. V systému, ve kterém na m-AgSAE nebyly vkládány regenerační potenciály, byla směrodatná odchylka prvního píku 1,34 % a druhého píku 2,47 %. Signál se zde ustálil hned po prvním měření. Nedocházelo zde k pasivaci elektrody. V systému, kde byly použity regenerační potenciály ( $E_{\text{reg},1} = 200$  mV,  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV), byla vypočítána relativní směrodatná prvního píku 3,77 % a druhého píku 2,91 %. Proudová odezva byla při měření s regenerací podstatně vyšší než u měření bez regenerace. I přes fakt, že relativní směrodatné odchylky obou píků při měření s regenerací byly vyšší než u měření bez regenerace, byl do dalších měření zařazen regenerační krok.



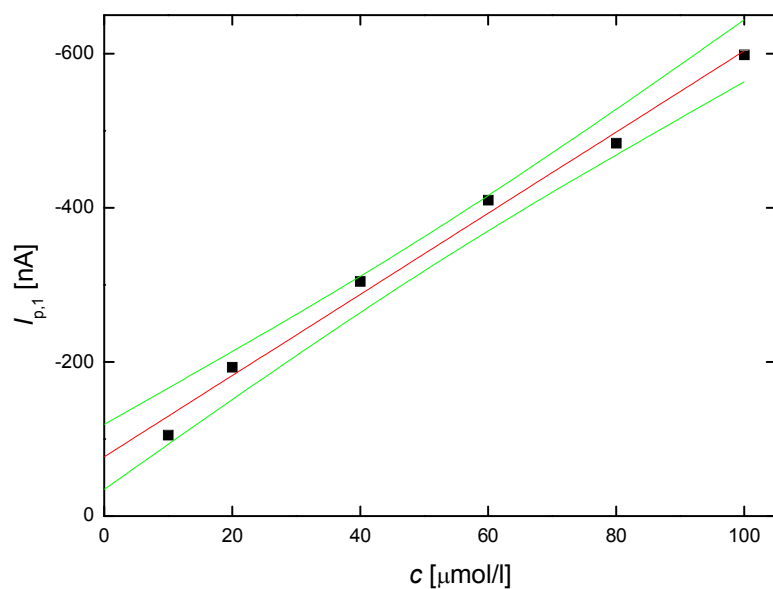
Obr. 32 Voltamogramy kyseliny pikrové ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) měřené technikou DCV na m-AgSAE v prostředí BR pufr o pH 2,0. Na pracovní elektrodu a) nebyly vkládány regenerační potenciály b) byly vkládány regenerační potenciály ( $E_{\text{reg},1} = 200$  mV,  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV).  $n = 20$

### 5.1.3 Kalibrační závislosti

Koncentrační závislosti kyseliny pikrové byly proměřeny technikou DC voltametrie na m-AgSAE v prostředí BR pufru pH 2,0, a to v koncentračním rozmezí  $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l (obr. 33),  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l (obr. 35) a  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l (obr. 37). Kalibrační přímky pro jednotlivá koncentrační rozmezí jsou k vidění na obr. 34, 36 a 38. Relativní směrodatná odchylka nejnižší měřené koncentrace ( $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l) byla pro první pík 14,6 %. Naopak pro nejvyšší koncentrace byla směrodatná odchylka prvního píku 0,30 %. Mez stanovitelnosti kyseliny pikrové na m-AgSAE v prostředí BR pufr o pH 2,0 byla 0,11  $\mu\text{mol/l}$ . Charakteristiky kalibračních křivek jsou shrnuty v tab. 16, statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejnižší ( $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l) a nejvyšší koncentraci ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) kyseliny pikrové je vypsáno v tab. 17.

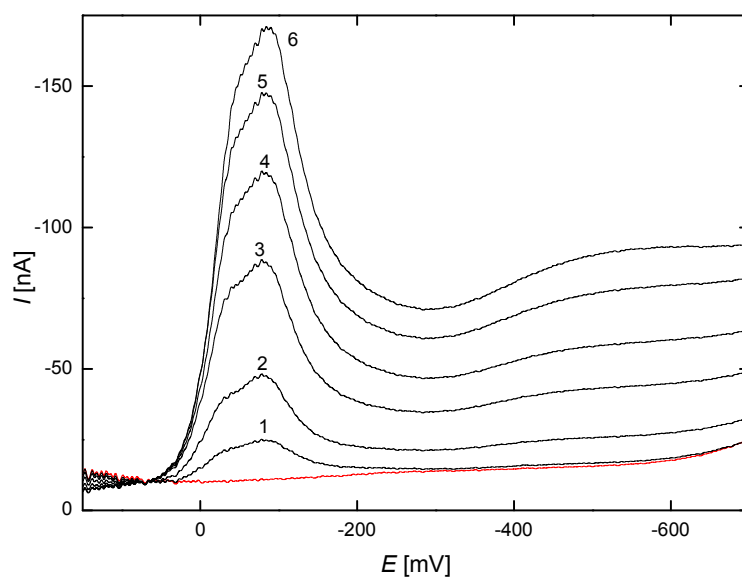


Obr. 33 DC voltamogramy kyseliny pikrové v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l v prostředí BR pufr o pH 2,0. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. Pracovní elektroda byla m-AgSAE. Koncentrace kyseliny pikrové (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $2 \cdot 10^{-5}$  (2),  $4 \cdot 10^{-5}$  (3),  $6 \cdot 10^{-5}$  (4),  $8 \cdot 10^{-5}$  (5),  $10 \cdot 10^{-5}$  (6). Červená křivka značí základní elektrolyt.

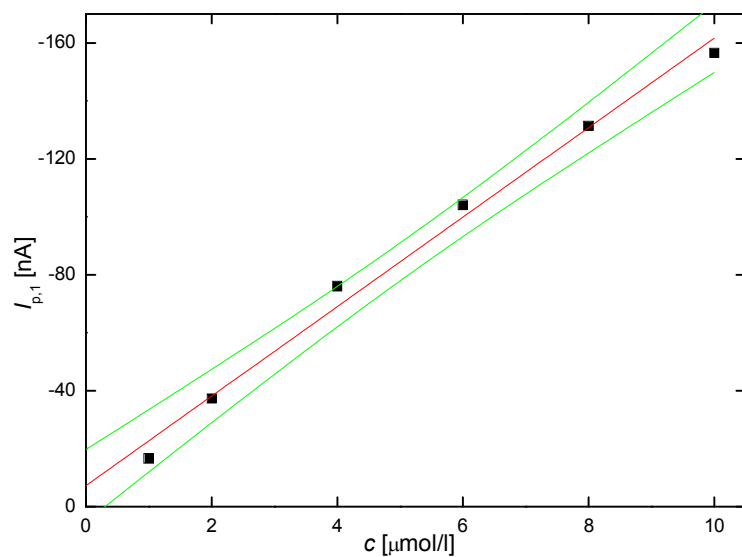


Obr. 34 Kalibrační závislost proudu prvního píku ( $I_{p,1}$ ) na koncentraci kyseliny pikrové. Koncentrační rozmezí kyseliny je  $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

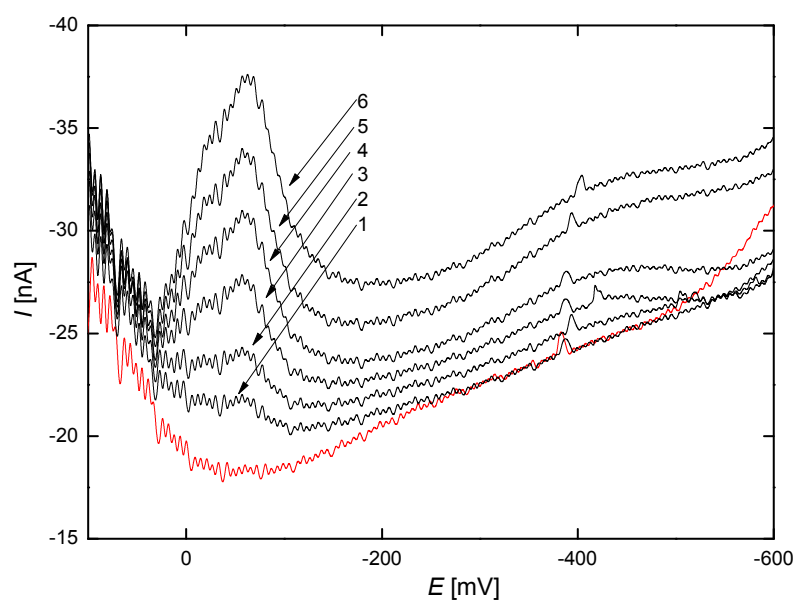




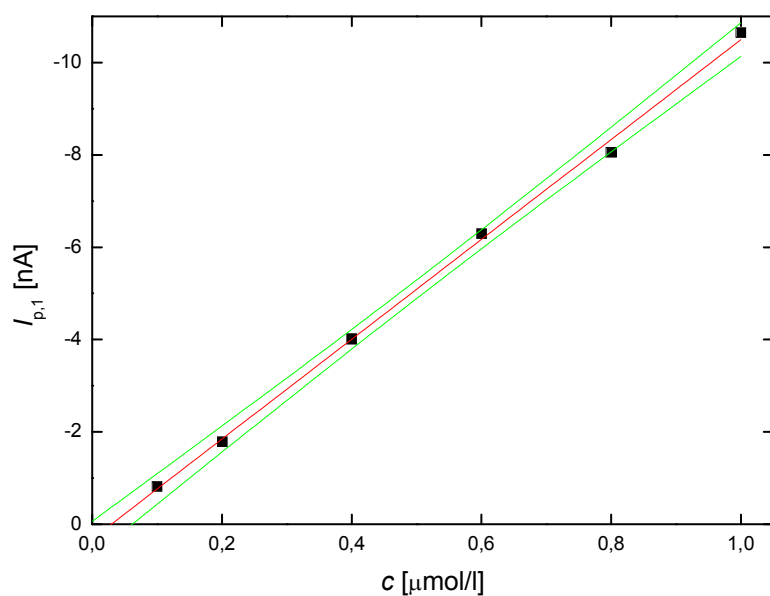
Obr. 35 Voltamogramy kyseliny pikrové v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l v prostředí BR pufr o pH 2,0. Měřeno metodou DCV. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. Pracovní elektroda byla m-AgSAE. Koncentrace kyseliny pikrové (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-6}$  (1),  $2 \cdot 10^{-6}$  (2),  $4 \cdot 10^{-6}$  (3),  $6 \cdot 10^{-6}$  (4),  $8 \cdot 10^{-6}$  (5),  $10 \cdot 10^{-6}$  (6). Červená křivka značí základní elektrolyt.



Obr. 36 Kalibrační závislost proudu prvního píku ( $I_{p,1}$ ) na koncentraci kyseliny pikrové. Koncentrační rozmezí kyseliny je  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l.



Obr. 37 DC voltamogramy kyseliny pikrové v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l v prostředí BR pufr o pH 2,0. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. Pracovní elektroda byla m-AgSAE. Koncentrace kyseliny pikrové (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-7}$  (1),  $2 \cdot 10^{-7}$  (2),  $4 \cdot 10^{-7}$  (3),  $6 \cdot 10^{-7}$  (4),  $8 \cdot 10^{-7}$  (5),  $10 \cdot 10^{-7}$  (6).



Obr. 38 Kalibrační přímka – závislost proudu prvního píku  $I_{p,1}$  na koncentraci kyseliny pikrové. Rozmezí koncentrací kyseliny pikrové bylo  $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l.

Tab. 16 Parametry kalibračních přímek pro stanovení kyseliny pikrové technikou DCV na m-AgSAE v prostředí BR pufr o pH 2,0. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ .

c [mol/l]	směrnice <sup>a</sup> [mA·l/mol]	úsek <sup>b</sup> [nA]	R	$L_Q$ [μmol/l]
$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-5,27 \pm 0,25$	$-76,9 \pm 15,2$	-0,995	
$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-15,45 \pm 0,74$	$-7,3 \pm 4,5$	-0,995	
$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-10,82 \pm 0,23$	$0,32 \pm 0,14$	-0,999	0,11

a - intervaly představující horní a dolní konfidenční limity ( $\alpha = 0,05$ )

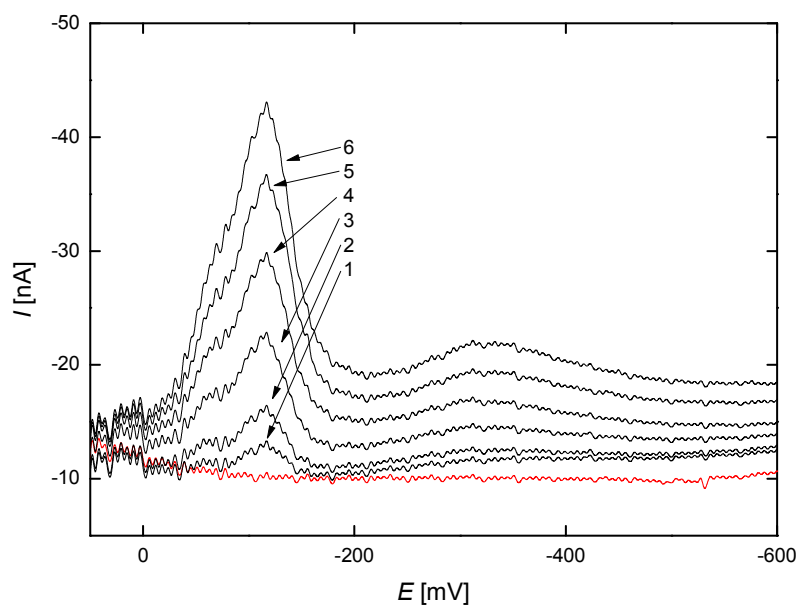
b - úseky nejsou statisticky významně odlišné od nuly na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

Tab. 17 Statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší koncentraci kyseliny pikrové v prostředí BR pufru ( $n = 10$ ). Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ .

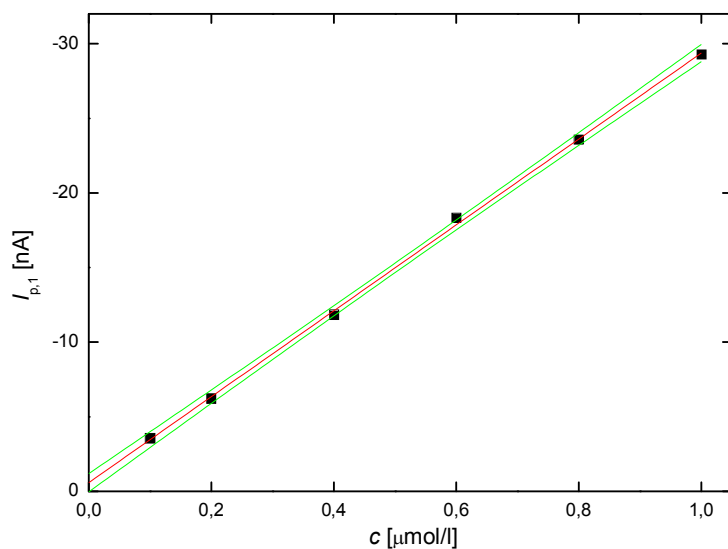
c [mol/l]	$\tilde{x}$ [nA]	s [nA]	$s_r$ [%]
$1 \cdot 10^{-4}$	-597,3	1,8	0,3
$1 \cdot 10^{-7}$	-0,82	0,12	14,6

#### 5.1.4 Stanovení kyseliny pikrové v modelových vzorcích pitné a říční vody

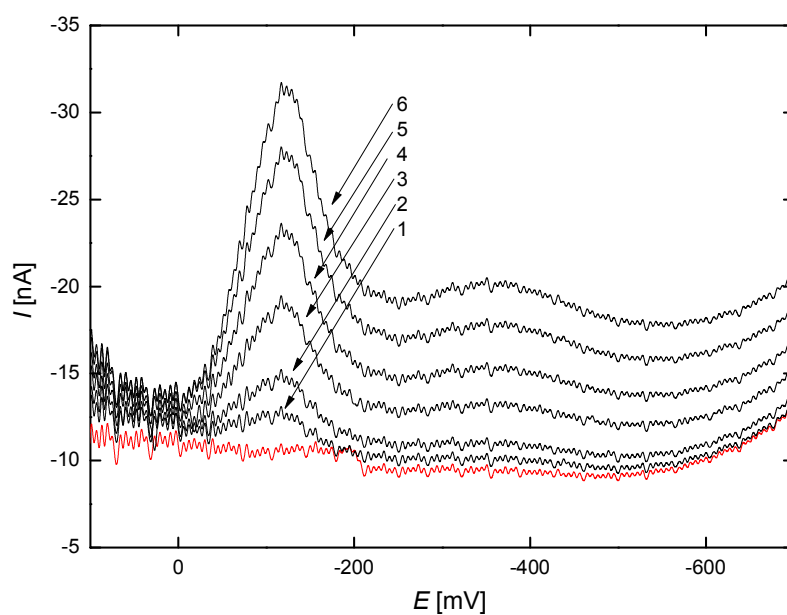
Kyselina pikrová byla též stanovena technikou DCV v modelových vzorcích pitné a říční vody. Pitná voda byla získána z vodovodní sítě v budově Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Říční voda pocházela z Vltavy z oblasti Praha-Výtoň. Měřené koncentrační rozmezí kyseliny pikrové bylo  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Na obr. 39 jsou zobrazeny voltamogramy kyseliny pikrové v pitné vodě pro koncentrační rozmezí  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ , na obr. 41 jsou voltamogramy pro stejné koncentrační rozmezí kyseliny pikrové v říční vodě. Obr. 40 a obr. 42 ukazuje kalibrační přímku prvního píku kyseliny pikrové v daném koncentračním rozmezí. Jak v říční, tak v pitné vodě byla nejnižší vyhodnotitelná koncentrace  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ . Parametry jednotlivých kalibračních přímek pro první pík jsou shrnuty v tab. 18, v tab. 19 je statistické vyhodnocení nejnižší a nejvyšší měřené koncentrace kyseliny v pitné a říční vodě.



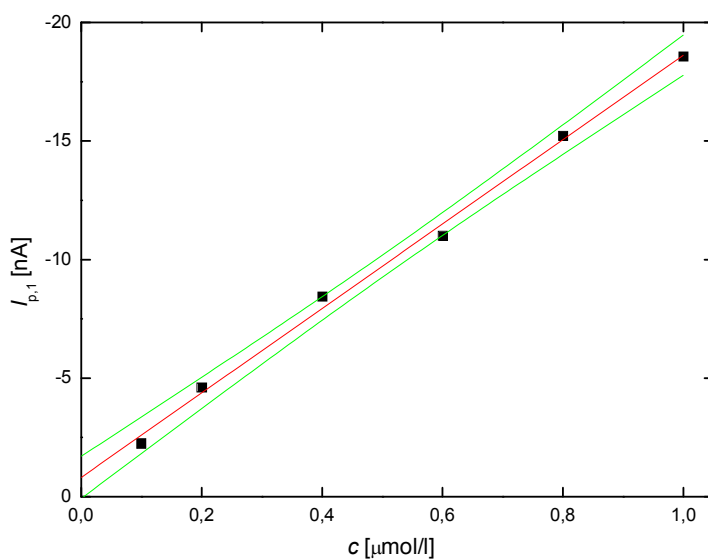
Obr. 39 DC voltamogramy kyseliny pikrové v modelových vzorcích pitné vody (pitná voda s přidavkem kyseliny pikrové-BR pufr o pH 2,0 (9:1)), měřeno na m-AgSAE. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ . Koncentrace kyseliny pikrové v pitné vodě (mol/l):  $1 \cdot 10^{-7}$  (1),  $2 \cdot 10^{-7}$  (2),  $4 \cdot 10^{-7}$  (3),  $6 \cdot 10^{-7}$  (4),  $8 \cdot 10^{-7}$  (5),  $10 \cdot 10^{-7}$  (6). Červenou barvou je označen základní elektrolyt.



Obr. 40 Kalibrační závislost kyseliny pikrové v modelových vzorcích pitné vody pro první pík v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ .



Obr. 41 DC voltamogramy kyseliny pikrové v modelových vzorcích říční vody (říční voda s přidavkem kyseliny pikrové-BR pufr o pH 2,0 (9:1)), měřeno na m-AgSAE. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ . Koncentrace kyseliny pikrové v říční vodě (mol/l):  $1 \cdot 10^{-7}$  (1),  $2 \cdot 10^{-7}$  (2),  $4 \cdot 10^{-7}$  (3),  $6 \cdot 10^{-7}$  (4),  $8 \cdot 10^{-7}$  (5),  $10 \cdot 10^{-7}$  (6). Červenou barvou je označen základní elektrolyt.



Obr. 42 Kalibrační závislost kyseliny pikrové v modelových vzorcích říční vody pro první pík v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ .

Tab. 18 Parametry kalibračních přímek pro stanovení kyseliny pikrové metodou DCV na m-AgSAE v modelových vzorcích pitné a říční vody. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$

voda	c [mol/l]	směrnice <sup>a</sup> [mA·l/mol]	úsek <sup>b</sup> [nA]	R	L <sub>Q</sub> [μmol/l]
pitná	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-6,84 \pm 0,31$	$-41,1 \pm 20,8$	-0,996	0,13
	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-18,73 \pm 0,49$	$-24,3 \pm 3,0$	-0,999	
	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-28,80 \pm 0,36$	$-0,58 \pm 0,22$	-0,999	
říční	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-5,50 \pm 0,05$	$-35,5 \pm 3,0$	-0,999	0,19
	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-14,40 \pm 0,50$	$-8,8 \pm 3,5$	-0,996	
	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-17,81 \pm 0,53$	$-0,81 \pm 0,32$	-0,998	

a - intervaly představující horní a dolní konfidenční limity ( $\alpha = 0,05$ )

b - úseky nejsou statisticky významně odlišné od nuly na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

Tab. 19 Statistické vyhodnocení opakovatelnosti měření kyseliny pikrové technikou DC voltametrie na m-AgSAE v <sup>a</sup> modelových vzorcích pitné vody; <sup>b</sup> modelových vzorcích říční vody. Zobrazeny jsou zde opakovatelnosti ( $n = 10$ ) pro nejvyšší měřenou koncentraci kyseliny pikrové ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) a nejnižší koncentraci kyseliny pikrové ( $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ).

voda	c [mol/l]	$\bar{x}$ [nA]	s [nA]	s <sub>r</sub> [%]
pitná	$1 \cdot 10^{-4}$	-709,4	6,4	0,91
	$1 \cdot 10^{-7}$	-3,36	0,38	11,6
říční	$1 \cdot 10^{-4}$	-583,0	4,7	0,81
	$1 \cdot 10^{-7}$	-2,24	0,34	15,2

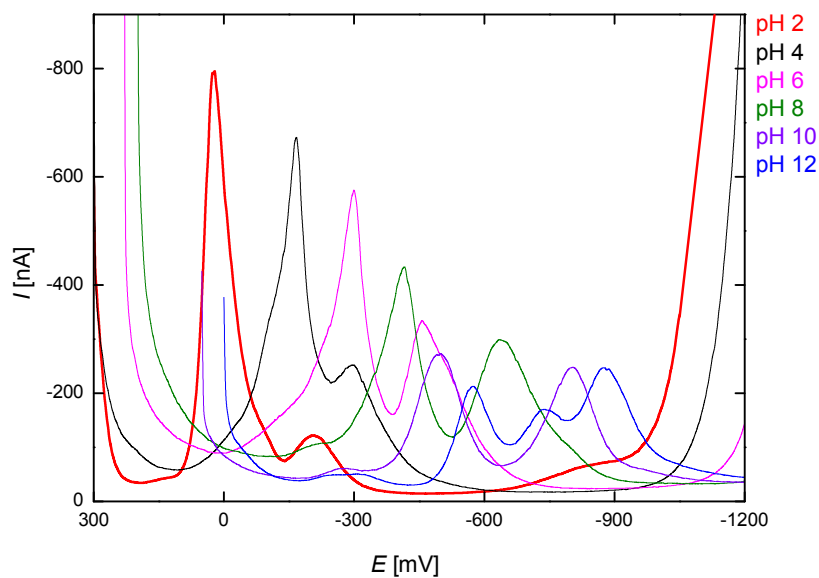
## 5.2 Technika DPV

### 5.2.1 Vliv pH

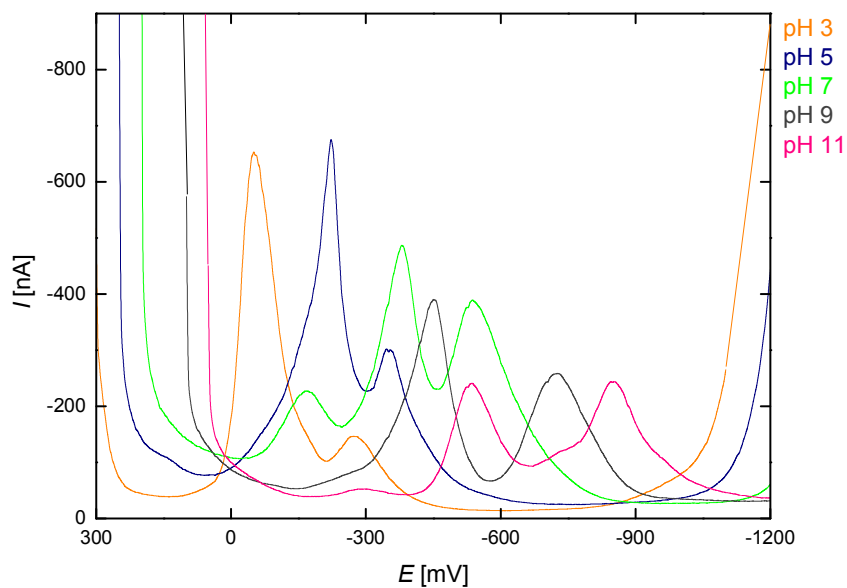
Chování kyseliny pikrové bylo studováno obdobně jako TNT technikou DP voltametrie na m-AgSAE v prostředí BR pufru o různém pH (2,0-12,0). Koncentrace kyseliny pikrové byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Získané voltamogramy jsou pro sudé hodnoty pH zobrazeny na obr. 43, pro liché hodnoty pH na obr. 44.

Je očividné, že v kyselém prostředí poskytuje látka dva píky, v neutrálním a zásaditém prostředí dokonce píky tři. Zároveň dochází při zvyšujícím se pH k posunu potenciálu k zápornějším hodnotám, stejně jako tomu bylo u TNT. Při pH 2,0 jsou píky nejlépe

rozlišené, dobře vyhodnotitelné a navíc má první pík nejvyšší proudovou odezvu. Proto jsem toto pH zvolila jako optimální pro stanovení kyseliny pikrové.



Obr. 43 DP voltamogramy kyseliny pikrové o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l na m-AgSAE v prostředí BR pufr. Zobrazeny jsou hodnoty pH pufru 2,0 ; 4,0 ; 6,0 ; 8,0 ; 10,0 ; 12,0.



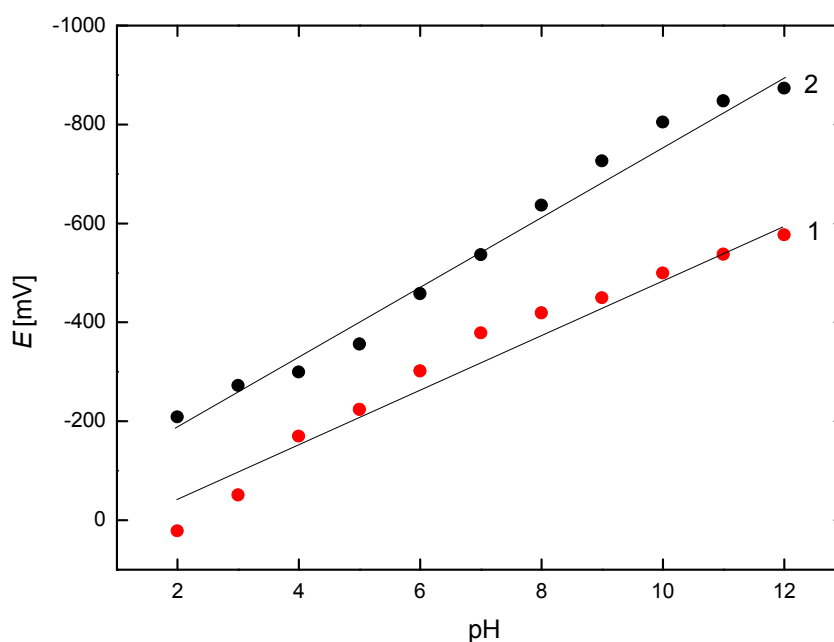
Obr. 44 DP voltamogramy kyseliny pikrové o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l na m-AgSAE v prostředí BR pufr. Zobrazeny jsou hodnoty pH pufru 3,0 ; 5,0 ; 7,0 ; 9,0 ; 11,0

Potenciály ( $E_p$ ) a proudy ( $I_p$ ) vyhodnocených jednotlivých píků byly dále vyhodnocovány a byla získána závislost potenciálů jednotlivých píků na pH (obr. 45). Pro závislost potenciálu prvního píku ( $E_{p,1}$ ) na pH byl získán následující vztah:

$$E_{p,1} [\text{mV}] = -59,1\text{pH} + 88,2 \quad (R = -0,984)$$

Pro závislost potenciálu druhého píku ( $E_{p,2}$ ) na pH byl získán následující vztah :

$$E_{p,2} [\text{mV}] = -73,3\text{pH} - 33,7 \quad (R = -0,993)$$



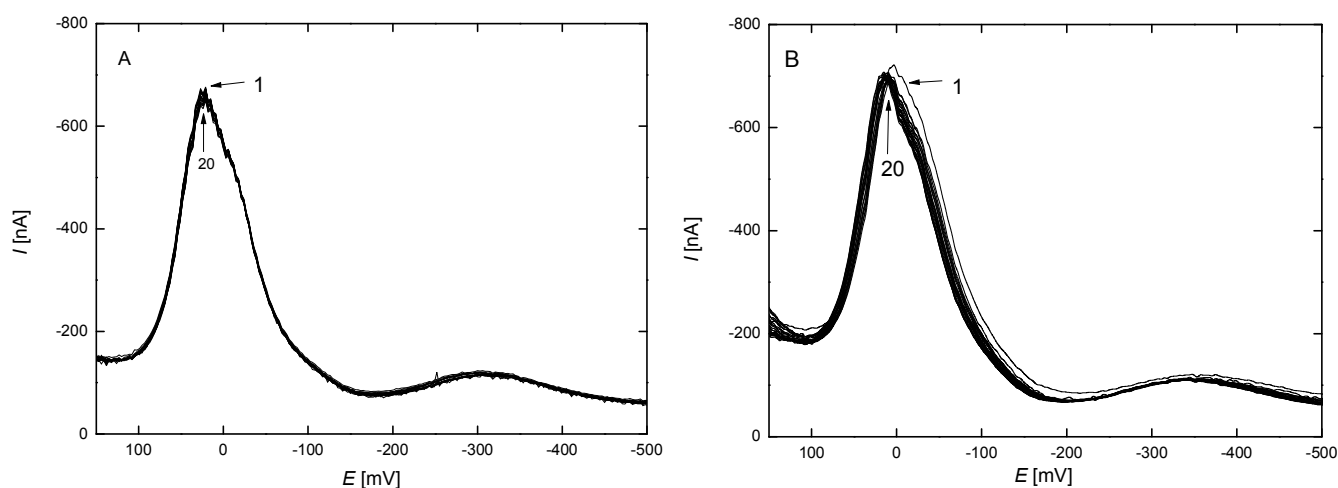
Obr. 45 Závislost potenciálu kyseliny pikrové o  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l na pH. Měřeno technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru. Zobrazeny jsou závislosti prvního píku (1) a druhého píku (2) .

### 5.2.2 Opakovatelnost stanovení a vliv regeneračních potenciálů

Po zvolení optimálního pH byl zkoumán vliv regeneračních potenciálů vkládaných na m-AgSAE na opakovatelnost měření. Voltamogramy jednotlivých měření jsou zobrazeny na obr. 46. Pro velikosti odezev jednotlivých píků při vkládání a nevkládání regeneračních potenciálů byly pro 20 měření vypočítány relativní směrodatné odchylky. Při měření, kdy na systém nebyly vkládány regenerační potenciály, činila opakovatelnost 1,89 % pro první pík a 1,87 % pro druhý pík. V případě, kde byly na pracovní elektrodu vkládány regenerační



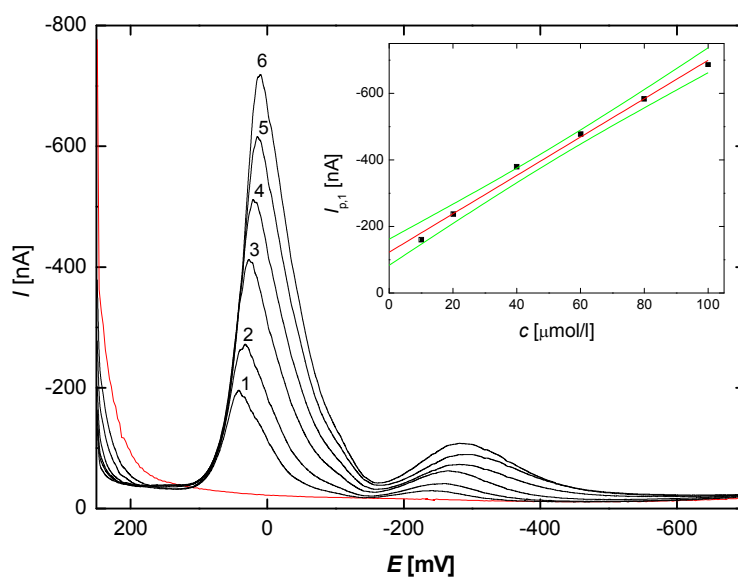
potenciály ( $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ ), činila relativní směrodatná odchylka prvního píku 0,92 % a druhého píku 1,66 %. Velikost proudu analytu se zde po prvním měření ustálila. Dále jsme zjistili, že vkládání či nevkládání regeneračních potenciálů na elektrodu nemá praktický vliv na velikost proudové odezvy. Z důvodu lepší opakovatelnosti jsme u dalších měření zařadili regenerační krok.



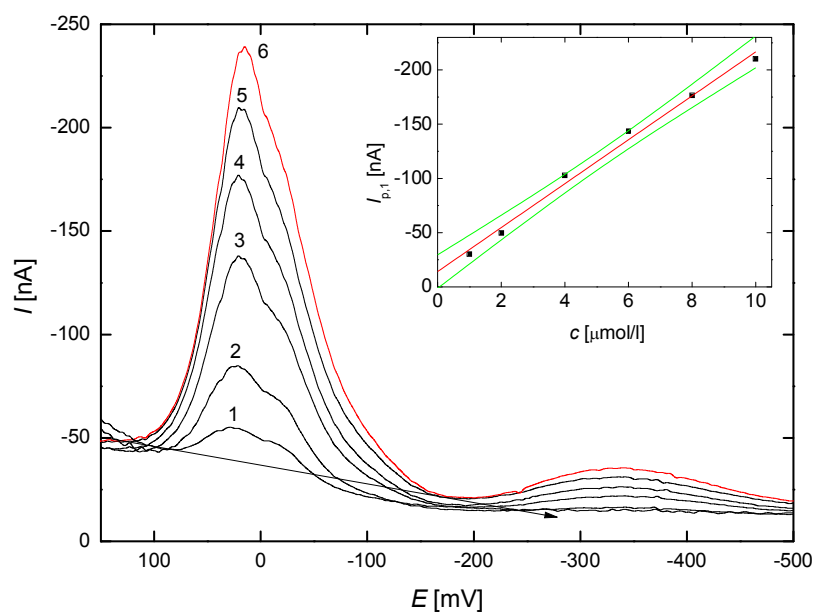
Obr. 46 DP voltamogramy kyseliny pikrové ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) měřené a) bez vkládání regeneračních potenciálů b) s vložením regeneračních potenciálů ( $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ ). Měření bylo prováděno na m-AgSAE v prostředí BR pufr pH 2,0;  $n = 20$

### 5.2.3 Kalibrační závislosti

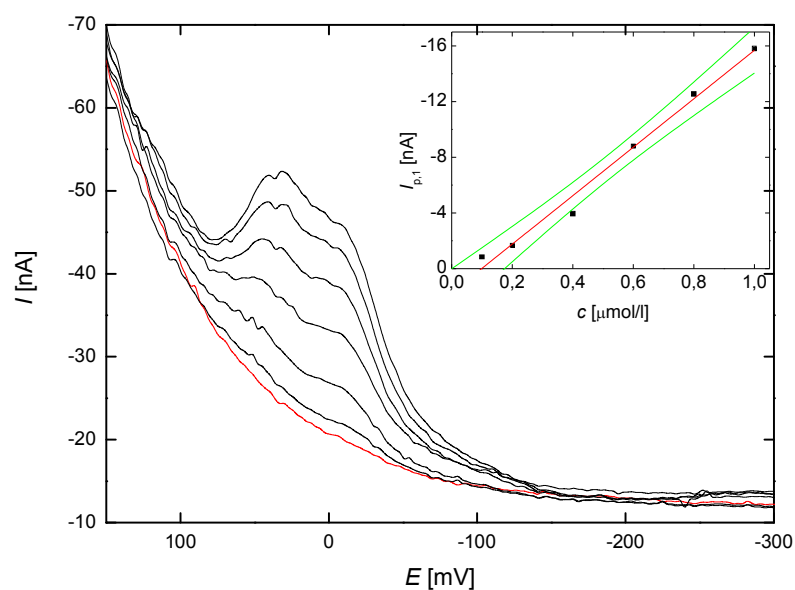
Měření koncentračních závislostí kyseliny pikrové bylo prováděno technikou DCV na m-AgSAE v prostředí BR pufr o pH 2,0. DP voltamogramy kalibračních závislostí pro kyselinu pikrovou v rozmezí  $1 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  na obr 47, pro rozmezí  $1 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  na obr. 48 pro rozmezí  $1 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  na obr. 49. Na elektrodu byly před každým měřením vkládány regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ . Nejnižší vyhodnotitelná koncentrace kyseliny pikrové byla  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ . Charakteristika jednotlivých kalibračních přímek pro stanovení kyseliny pikrové metodou DPV na pracovní elektrodě m-AgSAE v prostředí BR pufr o pH 2,0 je shrnuta v tab. 20, v tab. 21 je vyobrazeno statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejvyšší a nejnižší vyhodnotitelnou koncentraci kyseliny pikrové.



Obr. 47 DP voltamogramy kyseliny pikrové v prostředí BR pufr o pH 2,0. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. Pracovní elektroda byla m-AgSAE. Koncentrace kyseliny pikrové (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $2 \cdot 10^{-5}$  (2),  $4 \cdot 10^{-5}$  (3),  $6 \cdot 10^{-5}$  (4),  $8 \cdot 10^{-5}$  (5),  $10 \cdot 10^{-5}$  (6). Červená křivka náleží základnímu elektrolytu. V pravém horním rohu je ukázána kalibrační přímka prvního píku.



Obr. 48 DP voltamogramy kyseliny pikrové v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l v prostředí BR pufr o pH 2,0. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. Pracovní elektroda byla m-AgSAE. Koncentrace kyseliny pikrové (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-6}$  (1),  $2 \cdot 10^{-6}$  (2),  $4 \cdot 10^{-6}$  (3),  $6 \cdot 10^{-6}$  (4),  $8 \cdot 10^{-6}$  (5),  $10 \cdot 10^{-6}$  (6). V pravém horním rohu je ukázána kalibrační přímka prvního píku.



Obr. 49 DP voltamogramy kyseliny pikrové v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l v prostředí BR pufru o pH 2,0. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. Koncentrace kyseliny pikrové (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-7}$  (1),  $2 \cdot 10^{-7}$  (2),  $4 \cdot 10^{-7}$  (3),  $6 \cdot 10^{-7}$  (4),  $8 \cdot 10^{-7}$  (5),  $1 \cdot 10^{-6}$  (6). Červená křivka znázorňuje základní elektrolyt. V pravém horním rohu je ukázána kalibrační přímka prvního píku.

Tab. 20 Parametry kalibračních přímek stanovení kyseliny pikrové technikou DPV na m-AgSAE v roztoku BR pufru o pH 2,0.

$c$ [mol/l]	směrnice <sup>a</sup> [mA·l/mol]	úsek <sup>b</sup> [nA]	$R$	$L_Q$ [μmol/l]
$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-5,77 \pm 0,22$	$-122,6 \pm 14,1$	-0,996	
$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-16,46 \pm 0,95$	$-1,2 \pm 5,8$	-0,992	
$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-11,26 \pm 0,31$	$1,48 \pm 0,20$	-0,998	0,12

a - intervaly představující horní a dolní konfidenční limity ( $\alpha = 0,05$ )

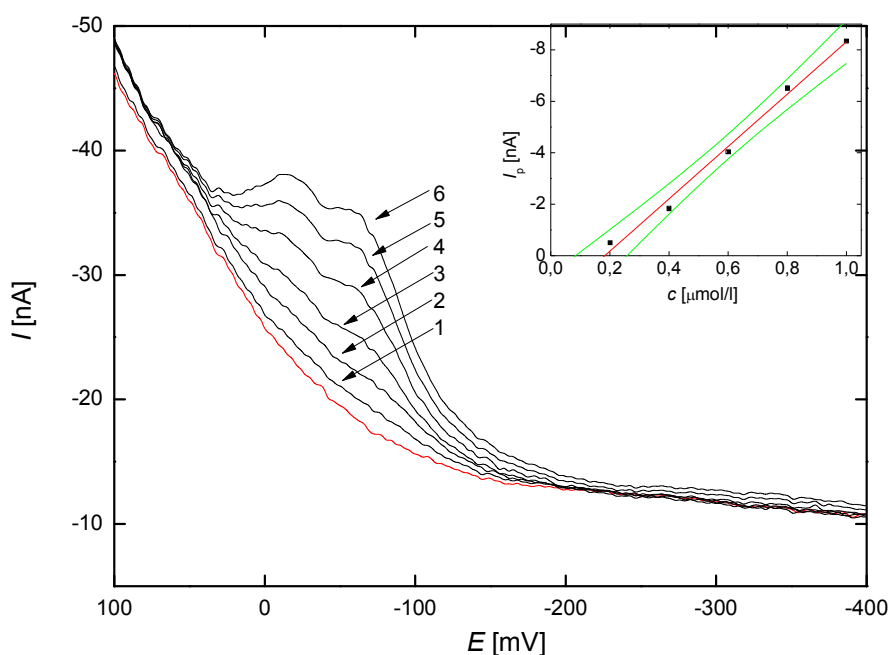
b - úseky nejsou statisticky významně odlišné od nuly na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

Tab. 21 Statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší koncentraci kyseliny pikrové ( $n = 10$ ). Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV,  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV.

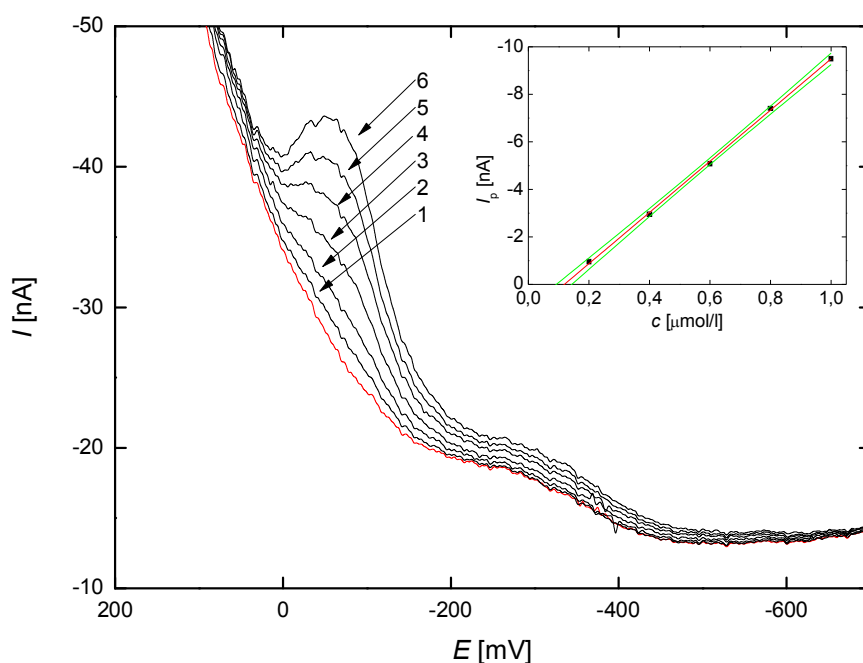
$c$ [mol/l]	$\tilde{x}$ [nA]	$s$ [nA]	$s_r$ [%]
$1 \cdot 10^{-4}$	-686,3	5,8	0,85
$2 \cdot 10^{-7}$	-0,79	0,13	16,1

## 5.2.4 Stanovení kyseliny pikrové v modelových vzorcích pitné a říční vody

Kyselina pikrová byla dále podobně jako TNT přímo stanovena v modelových vzorcích pitné a říční vody metodou DPV. Pitná voda byla získána z vodovodní sítě v budově Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Říční voda pocházela z Vltavy z oblasti Praha – Výtoň. Měření ve vzorcích pitné vody bylo prováděno v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l (obr. 50). Měření ve vzorcích říční vody bylo prováděno ve stejném koncentračním rozmezí (obr. 51). Jako pracovní elektroda byla opět zvolena m-AgSAE, na kterou byly před každým měřením vkládány regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. Nejnižší měřitelnou koncentrací kyseliny pikrové v pitné i říční vodě byla  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l. Parametry jednotlivých kalibračních přímek pro tato stanovení jsou uvedeny v tab. 22, statisticky vyhodnocena měření opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší stanovovanou koncentraci nalezneme v tab. 23.



Obr. 50 DP voltamogramy kyseliny pikrové, měřeno na m-AgSAE v modelových vzorcích pitné vody (pitná voda s přidavkem kyseliny pikrové-BR pufr (9:1)). Vloženy byly regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200$  mV a  $E_{\text{reg},2} = -950$  mV. Koncentrace kyseliny pikrové v pitné vodě (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-7}$  (1),  $2 \cdot 10^{-7}$  (2),  $4 \cdot 10^{-7}$  (3),  $6 \cdot 10^{-7}$  (4),  $8 \cdot 10^{-7}$  (5),  $10 \cdot 10^{-7}$  (6). Červeně je označen základní elektrolyt, v pravém horním rohu je zobrazena kalibrační přímka pro první pík.



Obr. 51 DP voltamogramy kyseliny pikrové, měřeno na m-AgSAE v modelových vzorcích říční vody (říční voda s přidavkem kyseliny pikrové-BR pufr (9:1)). Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$  a  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ . Koncentrace kyseliny pikrové v říční vodě (mol/l) :  $1 \cdot 10^{-7}$  (1),  $2 \cdot 10^{-7}$  (2),  $4 \cdot 10^{-7}$  (3),  $6 \cdot 10^{-7}$  (4),  $8 \cdot 10^{-7}$  (5),  $10 \cdot 10^{-7}$  (6). Červená křivka náleží základnímu elektrolytu, v pravém horním rohu je znázorněna kalibrační přímka pro první pík.

Tab. 22 Parametry kalibračních přímek pro stanovení kyseliny pikrové technikou DPV na m-AgSAE v modelových vzorcích pitné a říční vody. Vloženy regenerační potenciály  $E_{\text{reg},1} = 200 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{reg},2} = -950 \text{ mV}$ .

voda	$c \text{ [mol/l]}$	směrnice <sup>a</sup> $[\text{mA} \cdot \text{l/mol}]$	úsek <sup>b</sup> $[\text{nA}]$	$R$	$L_Q \text{ [μmol/l]}$
pitná	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-5,44 \pm 0,24$	$-28,80 \pm 15,7$	-0,996	0,10
	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-10,31 \pm 0,46$	$0,6 \pm 2,8$	-0,995	
	$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-10,17 \pm 0,54$	$1,86 \pm 0,36$	-0,995	
říční	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$-4,41 \pm 0,11$	$-18,0 \pm 6,4$	-0,998	0,14
	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$-10,95 \pm 0,39$	$-2,8 \pm 2,4$	-0,997	
	$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	$-10,78 \pm 0,16$	$1,28 \pm 0,10$	-0,999	

a - intervaly představující horní a dolní konfidenční limity ( $\alpha = 0,05$ )

b - úseky nejsou statisticky významně odlišné od nuly na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$

Tab. 23 Statistické vyhodnocení opakovatelnosti pro nejnižší a nejvyšší měřenou koncentraci kyseliny pikrové v modelových vzorcích pitné a říční vody ( $n=10$ ).

voda	$c$ [mol/l]	$\tilde{x}$ [nA]	$s$ [nA]	$s_r$ [%]
pitná	$1 \cdot 10^{-4}$	-560,6	2,8	0,5
	$2 \cdot 10^{-7}$	-0,55	0,10	18,2
říční	$1 \cdot 10^{-4}$	-460,1	2,1	0,76
	$2 \cdot 10^{-7}$	-0,97	0,15	15,3

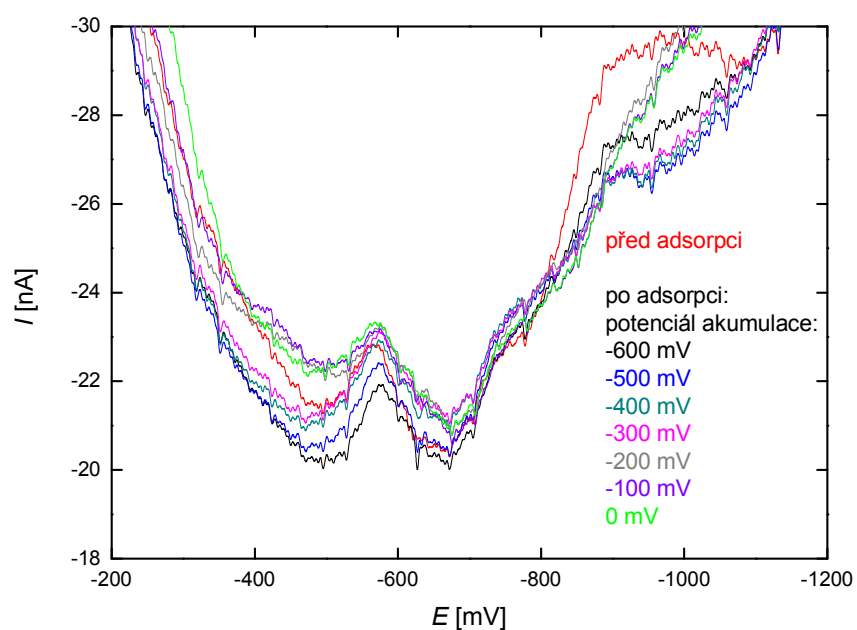
## 6. Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

Za účelem dalšího snížení dříve dosažených mezí stanovitelnosti TNT a kyseliny pikrové metodami DCV a DPV na m-AgSAE byl učiněn pokus o využití akumulace analytů na povrch pracovní elektrody. Jak pro TNT, tak pro kyselinu pikrovou byl dále proměřen vliv potenciálu akumulace ( $E_{acc}$ ) na výšku DPV píku. Pro TNT technikou AdSV na m-AgSAE byla zvolena prostředí methanol-BR pufru o pH 2,0, dále 8,0 a 12,0. Koncentrace TNT byla  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l. V kyselém prostředí (pH 2,0) se pík látky vyskytoval při potenciálu  $E_p \approx 40$  mV. Ve slabě zásaditém prostředí (pH 8,0) se vyskytovaly tři píky, a to při  $E_{p,1} \approx -240$  mV,  $E_{p,2} \approx -380$  mV a  $E_{p,3} \approx -660$  mV. V silně zásaditém prostředí (pH 12,0) studovaná látka poskytovala též tři píky, a to při  $E_{p,1} \approx -420$  mV,  $E_{p,2} \approx -560$  mV a  $E_{p,3} \approx -890$  mV.

Kyselina pikrová ( $c = 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l) byla stanovována AdSV v prostředí BR pufru o pH 2,0, 6,0 a 12,0. V kyselém prostředí (pH 2,0) se pík vyskytoval při  $E_p \approx 40$  mV, v neutrálním prostředí (pH 6,0) se objevily dva píky při  $E_p \approx -190$  mV a  $E_p \approx -280$  mV a v zásaditém prostředí (pH 12,0) se pík vyskytoval při  $E_p \approx -570$  mV. Doba akumulace byla vždy 60 s a hodnota  $E_{acc}$  byla měněna po 100 mV v rámci v intervalů potenciálů zobrazených v tab. 24. Ukázka voltamogramů kyseliny pikrové měřených v prostředí BR pufr o pH 12,0 při různých potenciálech akumulace je zobrazen na obr. 52.

Tab. 24 Rozmezí potenciálů akumulace pro stanovení TNT a kyselinu pikrovou metodou AdSV v různých pH.

pH	TNT	kyselina pikrová
	rozmezí potenciálů akumulace [mV]	rozmezí potenciálů akumulace [mV]
2,0	0 až -400	0 až -300
6,0	–	0 až -300
8,0	-300 až -700	–
12,0	-400 až -900	0 až -600



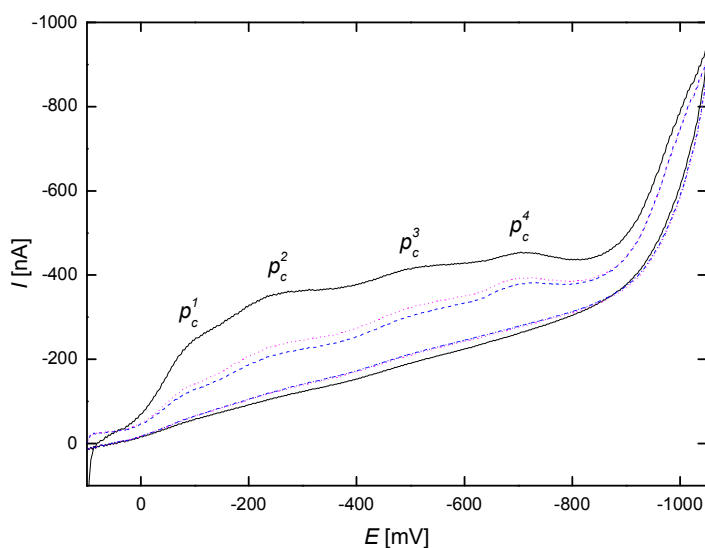
Obr. 52 Voltamogramy kyseliny pikrové měřený na m-AgSAE v prostředí BR pufr o pH 12,0. Sledován byl vliv potenciálu akumulace na výšce píku. Použitá metoda byla adsorpční rozpouštěcí voltametrie.

Při studiu doby vlivu potenciálu akumulace na výšku proudu píku nedošlo k významnému zvýšení odezvy ani při stanovení TNT, ani při stanovení kyseliny pikrové. Meze stanovitelnosti tedy nelze ani pro jednu ze studovaných látek touto technikou snížit.

## 7. Cyklická voltametrie

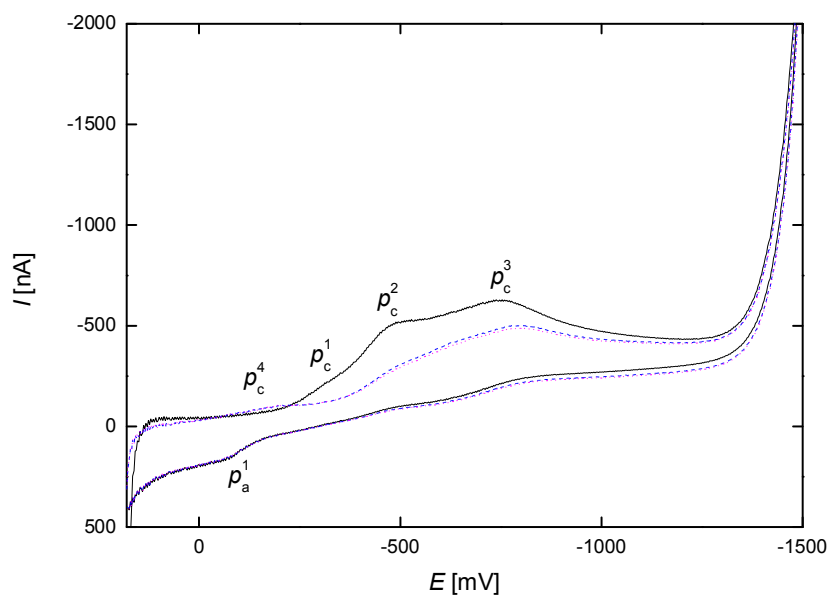
### 7.1 Cyklická voltametrie TNT

Elektrochemické chování TNT bylo studováno cyklickou voltametrií, a to v prostředí methanol-BR pufr o pH 2,0 (1:9), 8,0 (1:9) a 12,0 (1:9). Měření bylo prováděno na m-AgSAE při různých rychlostech skenu (5-2000 mV/s). Cyklické voltamogramy byly zaznamenávány od pozitivnějšího potenciálu po negativnější a nazpět. Cyklický voltamogram TNT naměřený při pH 2,0 je ukázán na obr. 53, cyklický voltamogram měřený při pH 8,0 je zobrazen na obr. 54 a pro pH 12,0 je na obr. 55. V kyselém prostředí poskytuje látka 4 katodické píky. První katodický pík nejspíše odpovídá dvěma současným 4-elektronovým redukcím dvou  $-\text{NO}_2$  skupin navázaných v *o*-poloze TNT, na skupiny hydroxylaminové, druhý katodický pík odpovídá 4-elektronové redukci  $-\text{NO}_2$  skupiny umístěné v *p*-poloze TNT. Třetí katodický pík dále odpovídá dvěma současným 2-elektronovým redukcím dvou hydroxylaminových skupin (*o*-poloha) a čtvrtý katodický pík odpovídá 2-elektronové redukci hydroxylaminové skupiny (*p*-poloha) na amin<sup>50,51</sup>. Ve slabě zásaditém prostředí a v silně zásaditém prostředí poskytuje TNT tři katodické píky ( $p_c^1$ ,  $p_c^2$ ,  $p_c^3$ ) a oproti kyselému prostředí i jeden anodický pík ( $p_a^1$ ). V druhém skenu se navíc objeví další katodický pík ( $p_c^4$ ). První tři katodické píky odpovídají každý 4-elektronové redukci  $-\text{NO}_2$  skupiny na skupinu hydroxylaminovou. Anodický pík znázorňuje 6-elektronovou oxidaci vzniklého trihydroxylaminotoluenu na trinitrosotoluen.

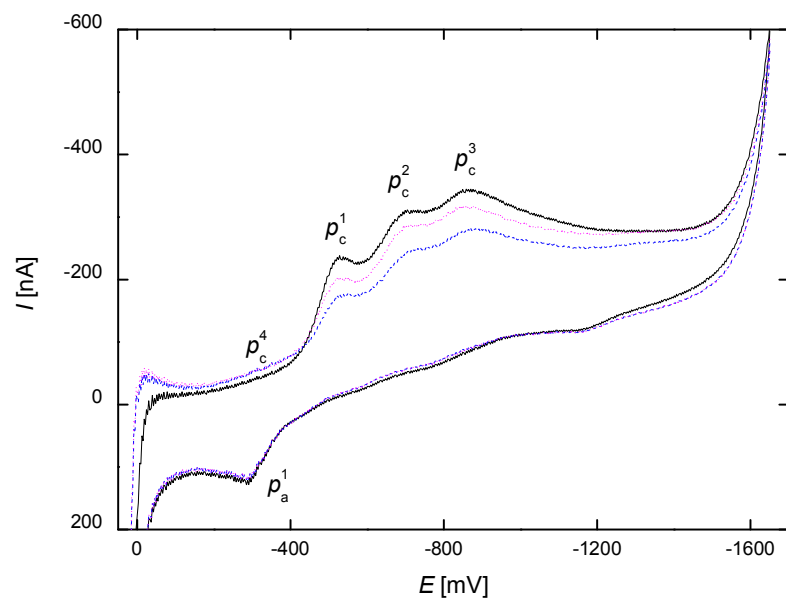


Obr. 53 Cyklický voltamogramy TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) měřený na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufr o pH 2,0 (1:9). Rychlost skenu 50 mV/s. První sken (—), druhý sken (---), třetí sken (···)



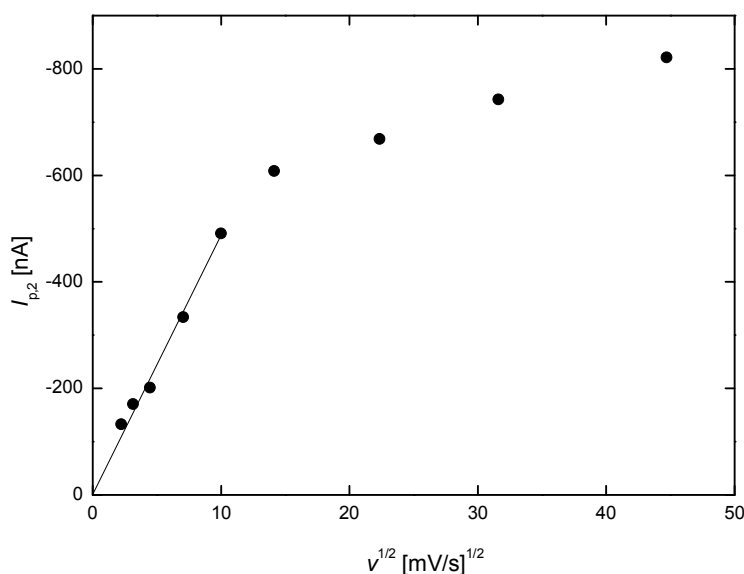


Obr. 54 Cyklický voltamogramy TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) měřený na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufru o pH 8,0 (1:9). Rychlost skenu 50 mV/s. První sken (—), druhý sken (---), třetí sken (···)



Obr. 55 Cyklický voltamogramy TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) měřený na m-AgSAE v prostředí methanol-BR pufru (1:9) o pH 12,0. Rychlost skenu 50 mV/s. První sken (—), druhý sken (---), třetí sken (···)

Cyklické voltamogramy byly dále vyhodnocovány a byla získána závislost proudu prvního a druhého píku na rychlosti polarizace a závislost proudu prvního a druhého píku na odmocnině z rychlosti polarizace. Ukázka závislosti proudu druhého katodického píku ( $p_c^2$ ) na odmocnině z rychlosti polarizace (v kyselém prostředí) je na obr. 56. V kyselém i v zásaditém prostředí při nižších rychlostech polarizace je irreverzibilní elektrodová reakce řízena difuzí. Pro kyselé prostředí je proud analytu prvního a druhého píku v závislosti na odmocnině rychlosti polarizace lineární při rychlostech 5-100 mV/s, v slabě zásaditém prostředí (pH 8,0) při rychlostech 5-50 mV/s a v zásaditém prostředí (pH 12,0) při rychlostech 5-200 mV/s.

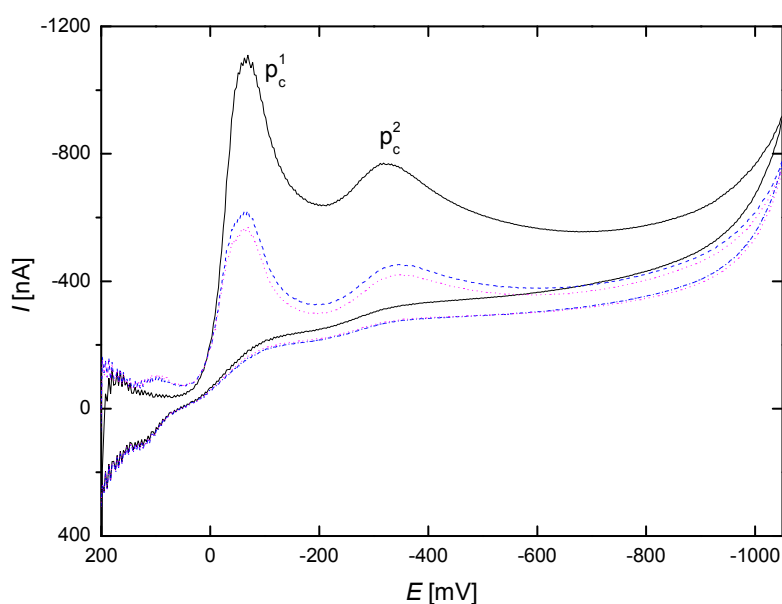


Obr. 56 Závislost proudu druhého katodického píku ( $p_c^2$ ) na odmocnině z rychlosti polarizace. Měřeno v kyselém prostředí.

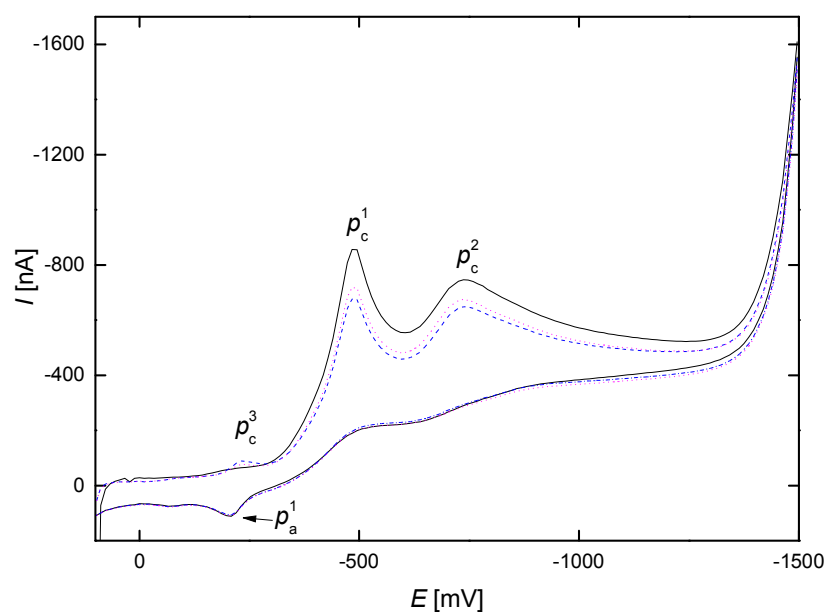
## 7.2 Cyklická voltametrie kyseliny pikrové

Chování kyseliny pikrové bylo rovněž zkoumáno cyklickou voltametrií na m-AgSAE v prostředí BR pufr o pH 2,0, 8,0 a 12,0. Měření byla prováděna při různých rychlostech skenu, stejných jako u stanovení TNT. Na obr. 57 je ukázáno chování kyseliny pikrové při pH 2,0, obr. 58 znázorňuje chování kyseliny při pH 8,0 a na obr. 59 je zobrazen voltamogramy při pH 12,0. V kyselém prostředí látka poskytuje dva katodické píky ( $p_c^1$ ,  $p_c^2$ ) a žádný

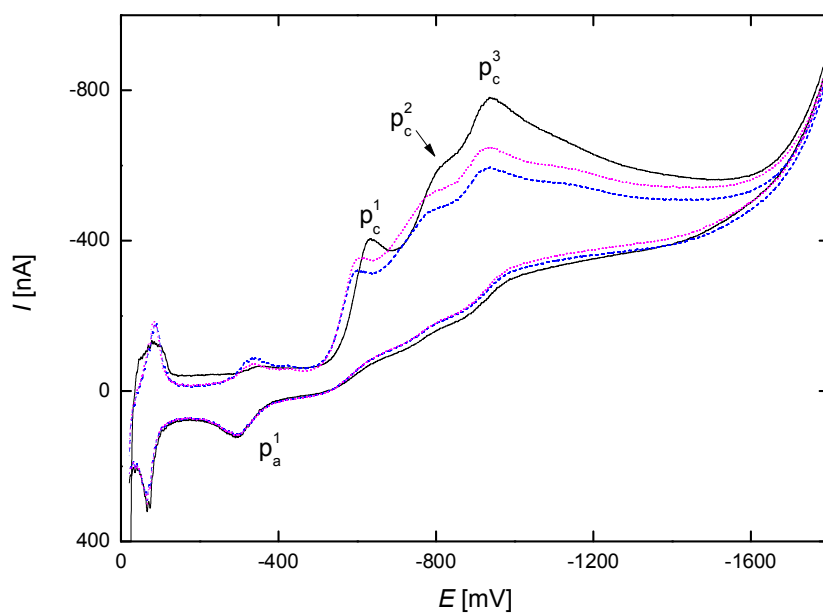
anodický pík. Lze očekávat, že první pík odpovídá redukci všech tří  $-\text{NO}_2$  skupin obsažených v kyselině pikrové na skupiny hydroxylaminové a druhý pík odpovídá redukci hydroxylaminů na aminy. Redukce zde probíhá ireverzibilně. Ve slabě zásaditém prostředí látka poskytuje dva katodické píky ( $p_c^1$ ,  $p_c^2$ ) a jeden anodický pík ( $p_a^1$ ). Navíc se při druhém skenu objeví další katodický pík ( $p_c^3$ ). První katodický pík nejspíše odpovídá redukci dvou  $-\text{NO}_2$  skupin umístěných v *o*-poloze kyseliny pikrové, druhý pík odpovídá 4-elektronové redukci  $-\text{NO}_2$  skupiny umístěné v *p*-poloze. Vzniknou tak tři hydroxylaminové skupiny. Takto vzniklý trihydroxylaminofenol se dále oxiduje 6-elektrony na trinitrosofenol. Dochází zde k posunu potenciálů do zápornějších hodnot vlivem vyššího pH prostředí. První pík se ztrácí se zvyšující se rychlostí polarizace. V silně zásaditém prostředí dochází ke vzniku tří katodických píků ( $p_c^1$ ,  $p_c^2$ ,  $p_c^3$ ) a jednoho anodického ( $p_a^1$ ). Každý katodický pík odpovídá 4-elektronové redukci  $-\text{NO}_2$  skupiny za konečného vzniku trihydroxylaminofenolu<sup>52</sup>. Ten se dále ve zpětném skenu oxiduje 6-elektrony za vzniku trinitrosofenolu<sup>53</sup>.



Obr. 57 Cyklický voltamogramy kyseliny pikrové ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) měřený na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 2,0. Rychlost skenu 50 mV/s. První sken (—), druhý sken (---), třetí sken (···)

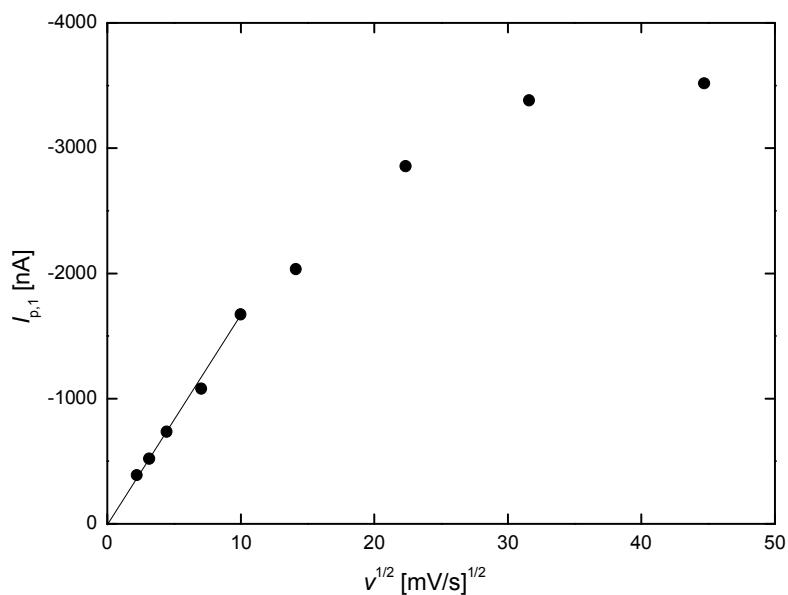


Obr. 58 Cyklický voltamogramy kyseliny pikrové měřený na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 8,0. Rychlost skenu 50 mV/s. První sken (—), druhý sken (---), třetí sken (···)



Obr. 59 Cyklický voltamogramy kyseliny pikrové měřený na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 12,0. Rychlost skenu 50 mV/s. První sken (—), druhý sken (---), třetí sken (···)

Cyklické voltamogramy byly následně vyhodnoceny a byla vynesena do grafu závislost proudu katodického prvního píku ( $p_c^1$ ) na odmocnině z rychlosti polarizace. Ukázka závislosti proudu prvního katodického píku ( $p_c^1$ ) na odmocnině z rychlosti polarizace pro prostředí pH 2,0 je na obr. 58. Je očividné, že při nižších rychlostech polarizace (do rychlosti 100 mV/s) je závislost lineární, a elektrochemický děj probíhající na povrchu pracovní elektrody je tedy řízen difuzí.



Obr. 60 Závislost proudu katodického prvního píku ( $p_c^1$ ) na odmocnině z rychlosti polarizace. Měřeno v kyselém prostředí.

## 8. Spektrofotometrická stanovení

### 8.1 Spektrofotometrické stanovení TNT

Výsledky voltametrického stanovení TNT byly dále porovnávány s výsledky získané UV-VIS absorpční spektrofotometrií. Absorpční spektrum TNT ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) již bylo zobrazeno v kapitole zabývající se stálostí zásobních roztoků. Měření bylo prováděno v křemenné kyvetě o optické dráze 1,0 cm proti methanolu. Látka poskytuje jeden výrazný pík s maximem při vlnové délce 227 nm. Kalibrační závislost TNT byla proměřena v rozmezí koncentrací  $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Nejnížší měřená koncentrace TNT byla  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Parametry jednotlivých kalibračních přímek pro stanovení TNT jsou shrnuty v tab. 25, v tab. 26 je statistické vyhodnocení nejvyšší a nejvyšší měřené koncentrace. Nalezená mez stanovitelnosti TNT metodou UV-VIS spektrofotometrie je srovnatelná s metodami voltametrickými.

Tab. 25 Parametry jednotlivých kalibračních přímek pro stanovení TNT UV-VIS absorpční spektrofotometrií. Měření bylo prováděno v křemenné kyvetě o optické dráze 1,0 cm proti methanolu.

$c$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	směrnice [ $\text{l}/\text{mmol}$ ]	úsek [AU]	$R$	$L_Q$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]
$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$21,30 \pm 0,44$	$-0,027 \pm 0,027$	0,999	
$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$18,20 \pm 0,40$	$0,016 \pm 0,003$	0,999	0,56

Tab. 26 Statistické vyhodnocení nejvyšší ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) a nejnížší koncentrace ( $2 \cdot 10^{-6}$  mol/l) TNT měřené UV-VIS absorpční spektrofotometrií.

$c$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	$\tilde{x}$ [AU]	$s$ [ $\text{AU} \cdot 10^3$ ]	$s_r$ [%]
100	2,106	0,001	0,065
2	0,050	0,001	1,6

### 8.2 Spektrofotometrické stanovení kyseliny pikrové

Dosažené výsledky voltametrického stanovení kyseliny pikrové byly srovnány s odlišnou analytickou metodou, a to s UV-VIS absorpční spektrofotometrií. Absorpční spektrum kyseliny ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) je opět zobrazeno v kapitole zabývající se stálostí zásobních

roztoků. Látka poskytuje 2 píky – první pík s maximem při vlnové délce 205 nm a druhý při 356 nm. Pro proměření koncentračních závislostí byl použit druhý pík. Kalibrační závislosti byly měřeny v koncentračním rozmezí  $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Nejnížší vyhodnotitelná koncentrace tohoto stanovení byla  $4 \cdot 10^{-7}$  mol/l. V tab. 27 jsou shrnuty charakteristiky jednotlivých kalibračních přímk a v tab. 28 statistické vyhodnocení nejvyšší ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) a nejnižší vyhodnocené koncentrace ( $4 \cdot 10^{-7}$  mol/l). Mez stanovitelnosti kyseliny pikrové u UV-VIS spektrometrie byla 0,073  $\mu$ mol/l, byla tedy srovnatelná s voltametrickým stanovením.

Tab. 27 Parametry jednotlivých kalibračních přímk pro stanovení kyseliny pikrové UV-VIS absorpční spektrofotometrií. Měřeno v křemenné kyvetě o optické dráze 1,0 cm proti deionizované vodě.

$c$ [ $\mu$ mol/l]	směrnice [l/mmol]	úsek [ $AU \cdot 10^3$ ]	$R$	$L_Q$ [ $\mu$ mol/l]
$4 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$	17,92 $\pm$ 0,96	1,86 $\pm$ 0,74	0,997	0,073
$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	14,35 $\pm$ 0,058	-0,01 $\pm$ 0,35	1,000	
$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$	14,14 $\pm$ 0,066	-21,740 $\pm$ 0,004	1,000	

Tab. 28 Statistické vyhodnocení nejvyšší ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) a nejnižší koncentrace ( $4 \cdot 10^{-7}$  mol/l) kyseliny pikrové měřené UV-VIS absorpční spektrofotometrií.

$c$ [ $\mu$ mol/l]	$\tilde{x}$ [ $AU \cdot 10^3$ ]	$s$ [ $AU \cdot 10^3$ ]	$s_r$ [%]
0,4	9,14	0,13	1,4
100	1359,38	0,87	0,064

## 9. Závěr

Byly nalezeny vhodné podmínky pro stanovení dvou výbušnin – TNT a kyseliny pikrové, a to pomocí DC voltametrie a diferenční pulzní voltametrie na m-AgSAE. Aplikovatelnost nově vyvinutých metod byla zkoumána na modelových vzorcích pitné a říční vody. Navíc byly TNT i kyselina pikrová stanoveny srovnávací metodou – UV-VIS spektrofotometrií. Všechny vypočtené meze stanovitelnosti ve všech zkoumaných prostředích jsou shrnuty v tab. 29. Elektrochemické chování obou látek bylo zkoumáno cyklickou voltametrií a adsorpční rozpouštěcí voltametrií. Pomocí techniky AdSV byl učiněn pokus o snížení meze stanovitelnosti oproti DPV. Tento pokus však nebyl úspěšný, neboť se ani jedna ze studovaných látek na povrchu pracovní elektrody za zkoumaných podmínek ve zvýšené míře neadsorbovala.

Tab. 29 Shrnutí jednotlivých mezí detekce obou látek všech studovaných technik

analyt	metoda	prostředí	$L_D$ ( $\mu\text{mol/l}$ )
TNT	DCV	deionizovaná voda	0,54
		pitná voda	0,93
		říční voda	2,5
	DPV	deionizovaná voda	0,46
		pitná voda	1,0
		říční voda	0,92
kyselina pikrová	UV-VIS	methanol	0,56
	DCV	deionizovaná voda	0,11
		pitná voda	0,13
		říční voda	0,19
	DPV	deionizovaná voda	0,12
		pitná voda	0,10
		říční voda	0,14
	UV-VIS	deionizovaná voda	0,073



## 10. Použitá literatura

- 1 Agency for Toxic Substance and Disease Registry, 2,4,6-trinitrotoluene  
Dostupné z URL: <<http://www.atsdr.cdc.gov>> [cit. 5.3.2012]
- 2 National Library of Medicine's TOXNET System, 2,4,6-trinitrotoluene  
Dostupné z URL: <<http://chem.sis.nlm.nih.gov>> [cit. 9.4.2012]
- 3 Willbrand J.: Notiz uber Trinitrotoluol. *Annalen der Chemie und Pharmacie* (1863), str. 178-179
- 4 Yinon J.: *Toxicity and Metabolism of Explosives*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990
- 5 Meyer R., Köhler J., Homburg A.: *Explosives*. 5. vydání, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- 6 Enviromental Protection Agency, 2,4,6-trinitrotoluene  
Dostupné z URL: <<http://www.epa.gov>> [cit. 7.5.2012]
- 7 Brown G. I., Hart-Davis A.: *The Big Bang: A History of Explosives*, 3. vydání, Sutton Publishing, Stroud, 2005
- 8 World Heath Organisation, 2,4,6-trinitrotoluene  
Dostupné z URL: <[www.who.int](http://www.who.int)> [cit. 8.5.2012]
- 9 Urbanski T.: *Chemistry and Technology of Explosives, Vol.4*, Pergamon Press, 1984, str. 389-391
- 10 Hathaway J. A.: *Trinitrotoluene: a review of reported dose-related effects providing documentation for a workplace standard*. Journal of occupational medicine, **19**:5 (1977) 341-345
- 11 Wang J., Bhada R. K., Lu F., MacDonald D.: *Remote electrochemical sensor for monitoring TNT in natural waters*. Analytica Chimica Acta, **361**:1-2 (1998) 85-91
- 12 Zimmermann Y., Broekaert J. A. C.: *Determination of TNT and its metabolites in water samples by voltammetric techniques*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **383**:6 (2005) 998-1002
- 13 Wang J., Hocevar S. B., Ogorevc B.: *Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene*. Electrochemistry Communications, **6**:2 (2004) 176-179
- 14 Wang J., Lu F., MacDonald D., Lu J., Ozsoz M. E. S., Rogers K. R.: *Screen-printed voltammetric sensor for TNT*. Talanta, **46**:6 (1998) 1405-1412
- 15 Yinon J.: *Forensic and Environmental Detection of Explosives*, 1.vydání, John Wiley and Sons, Chichester, 1999, str. 34-38
- 16 Procházka M.: *Metody detekce energetických materiálů*. Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2008, str. 19

- 17 Kannan G. K., Nimal A.T., Mittal U., Yadava R. D. S., Kapoor J. C.: *Absorption studies of carbowax coated surface acoustic wave (SAW) sensor for 2,4-dinitrotoluene (DNT) vapour detection*. Sensor and Actuators B: Chemical, **101**:3 (2004) 328-334
- 18 Marple R. L., LaCourse W. R.: *A platform for on-site environmental analysis of explosives using high performance liquid chromatography with UV absorbance and photo-assisted electrochemical detection*. Talanta **66**:3 (2005) 581-590
- 19 Yinon J., Zitrin S.: *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives, 1. vydání*, John Wiley and Sons, Chichester, 1993, str. 42-84
- 20 Urbanski T.: *Chemistry and Technology of Explosives, Vol.3*. Pergamon Press, Oxford, 1964, str.78-80
- 21 Šesták J.: *Moderní metody detekce energetických materiálů*. Vysoké učení technické v Brně (2009), str. 16
- 22 Yinon J.: *Forensic and Enviromental Detection of Explosives, 1. vydání*, John Wiley and Sons, Chichester, 1999, str. 66-67
- 23 Crescenzi C., Albiñana J., Carlsson H., Holmgren E., Batlle R.: *On-line strategies for determining trace levels of nitroaromic explosives and related compounds in water*. Journal of chromatography A **1153**:1-2 (2007) 186-193
- 24 Chemical Safety Information from Intergovernmental Organisations, picric acid  
Dostupné z URL: <[www.inchem.org](http://www.inchem.org)> [cit. 8.5.2012]
- 25 Dawson A. T.: *The engineering of ordnance*. Journal of the American Society for Naval Engineers, **21**:4 (1909) 1158-1183
- 26 Akhavan J.: *The Chemistry of Explosives, 3. vydání*, RSC Publishers, Cambridge, 2011, str. 8
- 27 Cameron M.: Picric acid hazard.  
Dostupné z URL: <<https://www.oag.ca.gov>>
- 28 Bebie J.: *Manual of Explosives, Military Pyrotechnics and Chemical Warfare Agents*. New York, 1943
- 29 Owen J. A., Iggo B., Scandrett F. J., Stewart C. P.: *The determination of creatinine in plasma or serum, and in urine*. Biochemical Journal, **58**:3 (1954) 426-437
- 30 Kizling J.: *Technologie chemických látek, 2 vydání*, Vutium, Brno, 2005
- 31 National institute for occupational safety and health, picric acid  
Dostupné z URL: <<http://www.cdc.gov/niosh>> [cit. 10.2.2012]
- 32 American Conference of Governmental Industrial Hygienist, *Documentation of Threshold Limit Value and Biological Exposure Indices, 5. vydání*, American Conference of Governmental Industrial Hygienist, Cincinnati, 1986
- 33 Department of Health and Senior Services, picric acid  
Dostupné z URL: <<http://nj.gov/health/>> [cit. 10.4.2012]

- 34 Dědík J., Vyskočil V., Daňhel A., Barek J.: *Voltametrické stanovení ekotoxických nitrovaných sloučenin pomocí leštěné stříbrné pevné amalgámové kompozitní elektrody*. Chemické listy **106**:13 (2012) 217-223
- 35 Zimmermann Y., Broekaert J. A. C.: *Determination of TNT and its metabolites in water samples by voltammetric techniques*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **383**:6 (2005) 998-1002
- 36 Wang X. G., Fan Y. J.: *A novel electrochemical method for a determination of trinitrophenol*. Russian Journal of Electrochemistry, **45**:10 (2009) 1188-1192
- 37 Marple R. L., LaCourse W. R.: *A platform for on-site environmental analysis of explosives using high performance liquid chromatography with UV absorbance and photo-assisted electrochemical detection*. Talanta **66**:3 (2005) 581-590
- 38 Yinon J.: *Forensic and Environmental Detection of Explosives*, 1. vydání, John Wiley and Sons, Chichester, 1999, str. 34-38
- 39 Voyksner R. D., Yinon J.: *Trace analysis of explosives by thermospray high-performance liquid chromatography—mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, **354** (1986) 393-405
- 40 Singh N., Khan I. M., Ahmad A.: *Spectrophotometric and spectroscopic studies of charge transfer complexes of p-toluidine as an electron donor with picric acid as an electron acceptor in different solvents*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **75**:4 (2010) 1347-1353
- 41 Hu Y. J., Tan S. Z., Shen G. L., Yu R. Q.: *A selective optical sensor for picric acid assay based on photopolymerization of 3-(N-methacryloyl) amino-9-ethylcarbazole*. Analytica Chimica Acta, **570**:2 (2006) 170-175
- 42 Zeng H.-H., Wang K.-M., Yu R.-Q.: *Development of an optrode membrane for the determination of picric acid based on fluorescence energy transfer*. Analytica Chimica Acta, **298**:2 (1994) 271-277
- 43 Yosypchuk B., Barek J.: *Analytical Applications of Solid and Paste Amalgam Electrodes*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, **39**:3 (2009) 189-203
- 44 Yosypchuk B., Novotný L.: *Electrodes of non-toxic solid amalgams for electrochemical measurements*. Electroanalysis, **14**:24 (2002) 1733-1738
- 45 Yosypchuk B., Barek J.: *Vlastnosti pevných a pastových amalgámových pracovních elektrod odlišné od elektrod z kovové rtuti*. Chemické listy, **103** (2009) 284-290
- 46 Novotný L., Yosypchuk B.: *Pevné stříbrné amalgámové elektrody*. Chemické listy, **94** (2000) 1118-1120
- 47 Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Kam směřují moderní elektroanalytické metody 50 let po udělení Nobelovy ceny za polarografii*. Chemické listy **103**:11 (2009) 889-893

- 48 Yosypchuk B., Novotný L.: *Nontoxic electrodes of solid amalgams*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, **32**:2 (2002) 141-151
- 49 Rawat J. P., Singh J. P., Bhattacharjee P.: *Spectrophotometric determination of picric acid with zinc and ammonium-chloride*. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, **293**:5 (1978) 416
- 50 Lin Y., Zhang R.: *Liquid chromatography series dual-electrode amperometric detection for aromatic nitro compounds*. Electroanalysis, **6**:11-12 (1994) 1126-1131
- 51 Galik M., O'Mahony A. M., Wang J.: *Cyclic and Square-Wave Voltammetric Signatures of Nitro-Containing Explosives*. Electroanalysis, **23**:5 (2011) 1193-1204
- 52 Wang X.-G., Fan Y.-J.: *A Novel Electrochemical Method for the Determination of Trinitrophenol*. Russian Journal of Electrochemistry, **45**:10 (2009) 1188-1192
- 53 Jacobsen M., Duwensee H., Wachholy F., Adamovski M., Flechsig G. U.: *Directly heated bismuth film electrodes based on gold microwires*. Electroanalysis, **22**:13 (2010) 1483-1488